

**GASPHASENTRANSPORT VON GERMANIUM
MIT CHALKOGENEN**

**Eine vergleichende Studie
zum Beispiel Silicium**

vorgelegt von
RALPH U. LÜDICKE

Disbui. München

1988



Gasphasentransport von Germanium
mit Chalkogenen

Eine vergleichende Studie
zum Beispiel Silicium

Dissertation
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Ralph U. Lüdicke
aus München

1988

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Nöth
2. Berichterstatter: Prof. Dr. E. Sirtl
Tag der mündlichen Prüfung: 27.5.1988

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 1985 bis
Februar 1988 in der Heliotronic GmbH, Burghausen unter
Leitung von

Herrn Prof. Dr. Erhard Sirtl

durchgeführt.

Meinen Eltern

Inhalt

1.	<u>Einleitung</u>	5
2.	<u>Das Transportsystem</u>	8
2.1.	Theorie zum Gasphasentransport	8
2.2.	Mit Germanium durchgeführte Transportreaktionen	9
3.	<u>Thermodynamische Behandlung der Transportprozesse</u>	11
3.1.	Ausgleichsrechnungen	11
3.1.1.	Abschätzung der ΔH -Werte der IV-VI-Verbindungen	14
3.1.2.	Abschätzung der ΔH -Werte der IV-VI(2)-Verbindungen	17
3.1.3.	Abschätzung der Entropien der IV-VI-Verbindungen	19
3.1.4.	Abschätzung der Entropien der IV-VI(2)-Verbindungen	21
3.1.5.	Überprüfung der Wärmekapazitätswerte	23
3.2.	Gleichgewichtsberechnungen	28
3.2.1.	Transport von Germanium mit Chalkogenen	28
3.2.2.	Vergleich des Chalkogentransports von Germanium und Silicium	31
3.2.3.	Simultantransport mit mehreren Chalkogenen	35
3.2.4.	Transport mit Chalkogen und Jod	35
3.2.5.	Transport mit Sauerstoff bzw. Wasser	36
3.2.6.	Transport mit Chalkogen bei Wasserstoffzusatz	36
3.2.7.	Einführung von Antimon zur Bildung von flachen Störstellen	36
3.2.8.	Zusatz von Argon	37
3.3.	Gasphasenlöslichkeit	37
3.4.	Druckberechnungen	40
4.	<u>Experimentelles</u>	44
4.1.1.	Materialien	44
4.1.2.	Versuchsablauf	44
4.2.	Scheibenvorbereitung	46
4.2.1.	Läppen	46

4.2.2.	Politurätzen	47
4.2.3.	Chemo-mechanische Politur	50
4.2.4.	Endreinigung der Germaniumscheiben und der Ampullenteile vor dem Einbau	51
4.3.	Beschicken der Ampullen	51
4.3.1.	Ampullenform und -material	51
4.3.2.	Anordnung der Germaniumscheiben in der Ampulle	54
4.4.	Ausheizen der Proben	54
4.5.	Der Transport	55
4.5.1.	Die Transportöfen	55
4.5.2.	Ausmessung des Ofentemperaturprofils	56
4.5.3.	Halterung der Ampullen im Transportofen	57
5.	<u>Kristallzüchtung durch Gasphasentransport</u>	59
5.1.	Kristallmorphologien	59
5.1.1.	Germaniumtransport mit Tellur	61
5.1.2.	Germaniumtransport mit Selen	64
5.1.3.	Germaniumtransport mit Schwefel	66
5.1.4.	Germaniumtransport mit zwei Chalkogenen	69
5.1.5.	Germaniumtransport mit Jod und Chalkogen	71
5.1.6.	Germaniumtransport mit Chalkogen bei Wasserstoffzusatz	72
5.2.	Der Einfluß der Fehlorientierung auf das Kristallwachstum	73
5.3.	Kristallqualität	79
5.3.1.	Defekttätzung	79
5.3.2.	Laue-Aufnahmen	80
5.3.3.	Spreading-Resistance-Messungen	81
5.3.4.	Substrat-Epitaxieschicht-Grenzflächen	82
5.4.	Abhängigkeit der Transportrate von Verfahrensparametern	86
6.	<u>Dotierung von Germanium über Diffusion</u>	90
6.1.	Experimentelles	91
6.2.	Ergebnisse	91
6.3.	Berechnung der theoretischen Konzentrationsprofile	94
7.	<u>Chemische und physikalische Untersuchungen der Störstellen</u>	97
7.1.	ICP-AES-Messungen	97

7.2.	MS- und NAA-Messungen	98
7.3.	Infrarotmessungen	104
7.4.	Widerstandsmessungen	105
7.4.1.	Dotiertypbestimmung	107
7.4.2.	Messung nach der Vierspitzen-Methode	107
7.4.3.	Abschreck- und Temperversuche	109
7.4.4.	Getterversuche	112
7.5.	Hall-Effekt-Messungen	113
7.6.	DLTS-Messungen	115
7.7.	Lumineszenz-Messungen	123
8.	<u>Diskussion</u>	127
8.1.	Thermodynamische Berechnungen	127
8.2.	Kristallwachstum und -morphologie	128
8.2.1.	Der Einfluß unterschiedlich schnellen Wachstums verschiedener Gitterebenen	130
8.2.2.	Ursachen für transportmittelabhängige Unterschiede in der Oberflächenmorphologie	132
8.2.3.	Der Einfluß der Vorratsscheibe	133
8.2.4.	Die Fehlorientierung der Substratscheibe	134
8.3.	Diffusionsdotierung	137
8.4.	Störstelleneinbau	138
8.4.1.	Übersicht über die Meßergebnisse	139
8.4.2.	Abhängigkeit des Chalkogeneinbaus vom Transportdruck	139
8.4.3.	Vergleiche mit Silicium und mit diffusionsdotiertem Material	142
8.4.4.	Energieniveaubestimmungen	143
9.	<u>Zusammenfassung</u>	146
10.	<u>Danksagung</u>	148
11.	<u>Literatur</u>	149
12.	<u>Anhang</u>	156
12.1.	Programmbeschreibungen	156
12.2.	Thermodynamische Daten	160
12.3.	Versuchsdatenlistung	162

1. Einleitung

Chalkogene bilden in Silicium und in Germanium Punktdefekte unterschiedlicher Komplexität, deren Energieniveaus u.a. in der Nähe der Bandmitte auftreten. Diese "tiefen Störstellen" sind in der Lage, quasifreie Ladungsträger zu binden und wirken sich somit negativ auf deren Lebensdauer aus. Daneben werden durch Einführung solcher Energieniveaus vergleichsweise energiearme Elektronenübergänge ermöglicht, so daß entsprechend dotierte Kristalle als IR-Detektoren für längerwellige Bereiche eingesetzt werden können ¹⁾. Aus diesen Gründen wurden zahlreiche Arbeiten zur Erforschung der Chalkogene insbesondere in Silicium durchgeführt, von denen hier nur einige, eine gute Übersicht bietende Artikel zitiert werden sollen ²⁻⁴⁾. Die Dotierung erfolgte meist mittels Diffusion. In jüngerer Zeit wurde basierend auf dem sogenannten "Sandwich-Verfahren" ⁵⁻⁷⁾ von C. Holm und E. Sirtl ^{8,9)} ein Gasphasentransport-Verfahren zur Dotierung von Silicium mit Chalkogenen entwickelt. Das Chalkogen dient dabei gleichzeitig als Transportmittel und als Dotierstoff. Die gegenüber der Diffusionsdotierung möglichen höheren Chalkogenkonzentrationen und größeren Schichtdicken waren für die Charakterisierung der eingeführten Störstellen von entscheidender Bedeutung.

Silicium und Germanium weisen aufgrund der benachbarten Stellung im Periodensystem gewisse Ähnlichkeiten in ihren Eigenschaften auf und kristallisieren beide im Diamantgitter. Die vorliegenden Chalkogenuntersuchungen in Germanium wurden schon deshalb ausgeführt, um Vergleiche mit Silicium anstellen zu können.

Es existieren einige Arbeiten zur Dotierung von Germanium mit Schwefel ^{6,10-15)}, mit Selen ^{6,10-12,15-19)} und mit Tellur ^{6,20-24)}.

Die Dotierung wurde meist über Schmelzdotierung (Probleme mit Flüchtigkeiten der Chalkogene und der Chalkogenide) ^{10,16,22)} und durch Diffusion bewerkstelligt ^{3,4,8,9,11,14)}. Da vom Schwefel zum Tellur die Diffusionskoeffizienten für die Diffusion in Germanium (wie in Silicium) stark abnehmen und gleichzeitig die Abtragsrate in der entsprechenden Atmosphäre steigt, ergeben sich bei Diffusionsdotierung in dieser Reihe zunehmend experimentelle Schwierigkeiten. Dagegen reagieren die Chalkogene bei erhöhten Temperaturen leicht mit Germanium. Die relativ hohe Flüchtigkeit der gebildeten Chalkogenide schafft hier gute Voraussetzungen für einen gezielten Einsatz

chemischer Transportreaktionen. In einigen Fällen wurde Selen-Dotierung über Neutronenbeschuß der Probe erreicht (Neutron Transmutation Doping, NTD) ^{18,19)}, wobei ^{77}Ge durch Neutronenaufnahme aus ^{76}Ge entsteht. ^{77}Ge zerfällt unter β -Strahlung zu ^{77}Se .

Versuche zur "Verdampfung" von Germanium waren der erste Schritt in Richtung auf eine entsprechende Transportreaktion ¹¹⁾. Regelrechter Transport wurde nur in einem Fall anhand des Schwefels untersucht ¹³⁾.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde analog zu dem Verfahren von C. Holm ^{8,9)} das Kristallwachstum von Germanium über den Gasphasentransport mit Chalkogenen in insgesamt 183 Transportversuchen in Hinsicht auf die Morphologie der entstandenen Kristalle und in Hinsicht auf die eingeführten Chalkogenkonzentrationen untersucht.

Zur Optimierung des Gasphasentransports wurden Gleichgewichtsrechnungen durchgeführt und günstige Temperatur- und Druckbereiche mit Hilfe der Transportgleichung von Schäfer ²⁴⁾ abgeschätzt. Die Hauptziele dabei waren die Herstellung von einkristallinen Proben, die für physikalische Untersuchungen sowohl von der Kristallqualität als auch von der Geometrie her geeignet waren und die Verkürzung der Transportzeiten, soweit dies ohne Einbußen in der Kristallqualität möglich war. Für diese Optimierung erwies sich neben den Parametern Temperatur, Druck, Positionierung der Ampulle im Ofen, Scheibenabstand und Kristallorientierung auch die Kristallfehlorientierung als sehr wichtig. In einer speziellen Versuchsserie wurde auf diese Problematik eingegangen.

Für die Durchführung der Transportversuche wurde ein geschlossenes System ausgewählt, da dies sich bereits beim Siliciumtransport im Vergleich mit einem offenen System als wesentlich besser und als einfacher zu handhaben erwiesen hatte. Darüber hinaus konnten Diffusionsversuche mit dem gleichen Versuchsaufbau bei Einführung nur kleiner Modifikationen durchgeführt werden.

Während Chalkogenbestimmungen und Widerstandsmessungen der Prozeßoptimierung dienten, sollten Energieniveaubestimmungen einen Ver-

gleich des erhaltenen Materials mit Kristallen anderer Arbeitsgruppen in Hinsicht auf die elektrischen Eigenschaften der eingebauten Störstellen und deren Eindeutigkeit ermöglichen.

In der gesamten Arbeit wurden stets Vergleiche mit Silicium angestellt.

2. Das Transportsystem

2.1. Theorie zum Gasphasentransport

Voraussetzung für den Gasphasentransport eines Festkörpers ist die Existenz einer, bei Transportbedingungen gasförmigen Verbindung des Festkörpers, die reversibel durch Reaktion mit dem als Transportmittel dienenden Gas gebildet werden kann und die Einstellung eines chemischen Gleichgewichts bei entsprechenden, definierten Temperatur- und Druckverhältnissen. Die allgemeine Gleichung läßt sich wie folgt formulieren:



Im geschlossenen System muß ständig ein fester Bodenkörper im Überschuß vorhanden sein. Bringt man ein solches isobares Reaktionssystem endlicher Ausdehnung in einen lokalen Temperaturgradienten, so ergeben sich gemäß dem Massenwirkungsgesetz unterschiedliche Gleichgewichtskoeffizienten für Bereiche unterschiedlicher Temperatur,

$$\frac{C_A^c}{A^a B^b} = K_1(T_1, p) \quad \frac{C_A^c}{A^a B^b} = K_2(T_2, p) \quad (2)$$

woraus auf der einen Seite des Reaktionsbehälters die Auflösung des Festkörpers A und auf der anderen Seite die Abscheidung von A resultiert, falls nicht Hin- oder Rückreaktion kinetisch gehindert sind. Zwischen Auflöse- und Abscheideort ist eine Gasbewegung notwendig. Im geschlossenen System kann dieser Gastransport durch Diffusion oder Konvektion erfolgen.

Die Transportrate wird je nach den Transportverhältnissen von den thermodynamischen Gegebenheiten bzw. von der Gasbewegung bestimmt. Laut H. Schäfer^{25, 26)} können Transportrate und -richtung mit Gl. (3) beschrieben werden, wobei die Gasphasenlöslichkeit als Verhältnis von Bodenkörpermenge/Lösungsmittelmenge definiert ist.

$$n_A/t = D q / (s R T) \cdot \Delta \lambda \cdot \sum P(L) \quad (3)$$

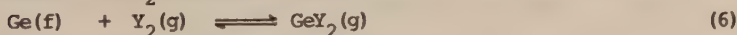
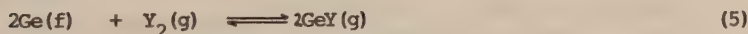
n_A : Molzahl	s : Diffusionsstrecke
t : Zeit	R : Gaskonstante
D : Diffusionskonstante	T : abs. Temperatur
q : Transportrohrquerschnitt	$P(L)$: Summe der Lösungsmittel- partialdrücke

$$\lambda = \frac{\text{Bodenkörpermenge}}{\text{Lösungsmittelmenge}} \quad (4)$$

Die Einführung der Gasphasenlöslichkeit ist vor allem dann vorteilhaft, wenn sich ein Transportsystem nur durch mehrere unabhängige Gleichungen beschreiben läßt und wenn bedingte durch Molzahländerungen gerichtete Strömungen in der Gasphase berücksichtigt werden müssen.

2.2. Mit Germanium durchgeführte Transportreaktionen

Für den Transport von Germanium mit Chalkogenen müssen drei unabhängige Gleichgewichtsreaktionen berücksichtigt werden, da in der Gasphase die Chalkogenide und Chalkogen GeY_2 , GeY , Y_2 und Y vorliegen.



Das Verhältnis von Mono- zu Dichalkogenid ist somit entscheidend für den Transport. Die Gasphasenlöslichkeit berechnet sich für den Chalkogentransport von Germanium für die Temperatur T und den Druck p nach Gleichung (8):

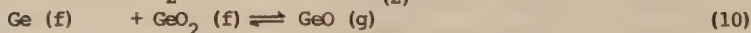
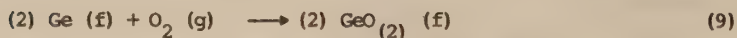
$$\lambda(T,p) = \frac{[\text{GeY}_2] + [\text{GeY}]}{2[\text{GeY}_2] + [\text{GeY}] + 2[\text{Y}_2] + [\text{Y}]} \quad (8)$$

Neben den Transportreaktionen mit nur einem Chalkogen wurden auch Versuche mit zwei Chalkogenen gleichzeitig durchgeführt.

Beim Transport von Germanium mit Chalkogenen und Jod sind zusätzlich im Wesentlichen GeX_4 , GeX_2 , X_2 und X als Reaktanden in der Gasphase zu berücksichtigen (s.a. Studien über die Silicium-Halogen-Systeme 27-29) bzw. die Untersuchungen des Transports von Germanium mit Jod 30-35). Der reine Halogentransport war nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit, doch weist der kombinierte Transport von Germanium mit Chalkogen und Halogen einen Vorteil auf: Die sehr niedrige Transportrate beim Transport mit Schwefel und teilweise Selen kann durch Zusatz von Jod gesteigert werden. Dabei findet wie bei Versuchen ohne Jodzusatz eine Chalkogen-Dotierung statt. Für den Jodtransport wurde aufgrund der einfacheren Handhabung nicht elementares Jod, sondern weniger flüchtiges, orangefarbenes Germaniumtetrajodid ³⁶⁾ eingesetzt.

Wie bereits aus der Literatur bekannt ist, läßt sich Germanium zwar mit Wasser, nicht aber mit Sauerstoff transportieren ^{7,37-41)}.

Möglich ist allerdings ein Sauerstoff verbrauchender Transport gemäß Gl. (9) und (10) ⁴²⁾.



Dies wird zur Reinigung der Germaniumoberfläche vor Beginn der eigentlichen Transportreaktionen ausgenutzt.

Im Gegensatz zum Silicium, auf dessen Oberfläche auch bei erhöhten Temperaturen im wesentlichen SiO_2 bzw. Silicium mit der Oxidationsstufe +IV vorliegt ^{43,44)}, dominiert auf oxidierten Germaniumoberflächen über 673 K die Oxidationsstufe $\text{Ge} +\text{II}$ ⁴⁵⁾. Da die Monoxide leichter flüchtig sind als die Dioxide, sollte aufgrund der Oxidationsstufen der Oberflächenatome die Oxidbefreiung beim Germanium leichter erfolgen als beim Silicium.

3. Thermodynamische Behandlung der Transportprozesse

Aus den thermodynamischen Daten der in der jeweiligen Gasphase vorkommenden Spezies sowie der Bodenkörper lassen sich die Zusammensetzung der Gasphase und die Partialdrücke der vorhandenen Spezies berechnen. Dies ist wichtig, um Aussagen über den Transportprozeß sowohl in Hinsicht auf die Bedeutung gewisser Spezies für den Transport als auch den Anteil von Teilreaktionen an der Gesamtreaktion machen zu können. Darüberhinaus ist nur mit Hilfe der Kenntnis der diversen Partialdrücke eine genauere Berechnung des in der Ampulle herrschenden Drucks möglich.

Zunächst werden Ausgleichsrechnungen und Abschätzungen für Enthalpie-, Entropie- und Wärmekapazitätswerte vorgenommen. Auf diesen Werten basierend folgen Gleichgewichtsberechnungen zur Ermittlung der diversen Partialdrücke und Berechnung der Gasphasenlöslichkeiten für verschiedene Transportsysteme. Zum Schluß wird die Druckberechnung auf Basis der Gleichgewichtsdrücke erläutert und eine kurze Fehlerabschätzung durchgeführt.

3.1. Ausgleichsrechnungen

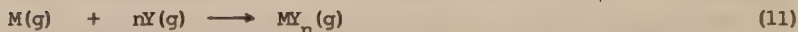
Für thermodynamische Berechnungen ist es oftmals notwendig, entsprechend der Abstufungen im PSE zueinander stehende Daten zur Verfügung zu haben. Da in der Literatur verfügbare Werte ⁴⁶⁻⁴⁸⁾ nach teilweise sehr unterschiedlichen Verfahren ermittelt wurden, ist eine zusammenfassende Beurteilung dieser Daten erforderlich. Bei der Auswahl der Literaturdaten ist eine Wertung hinsichtlich der Zuverlässigkeit der Meßmethode erforderlich. Die von E. Sirtl ⁴⁹⁾ und C. Holm ⁸⁾ bereits ausführlich vorgenommene Wertung von thermodynamischen Daten der Germanium- und Siliciumverbindungen wurde weitgehend übernommen.

E. Sirtl veröffentlichte bereits 1966 Enthalpie- und Entropie-Tabellen für die Halogenide der Elemente der 4. Gruppe des PSE ⁴⁹⁾. C. Holm führte entsprechende Ausgleichsrechnungen für Siliciummono- und -dichalkogenide durch ⁸⁾.

Für eine solche Abschätzung wurden folgende Zusammenhänge zugrunde gelegt:

1) Die atomaren Bildungsenthalpien gasförmiger Verbindungen

ΔH^*_{298} , die sich basierend auf der Reaktion gemäß Gleichung (11) aus den Standardbildungsenthalpien ΔH^O_{298} gemäß Gleichung (12)



M = Gruppe-IV-Element, Y = Chalkogen

$$\Delta H^*_{298} [MY_n(g)] = \Delta H^O_{f298} [MY(g)] - n\Delta H^O_{f298} [Y(g)] - \Delta H^O_{f298} [M(g)] \quad (12)$$

errechnen, zeigen innerhalb einer Gruppe des PSE eine lineare Abhängigkeit von der Ordnungszahl der Bindungspartner sofern man die Elemente der 2. Serie unberücksichtigt läßt. Als Grundlage für die Berechnung der atomaren Bildungsenthalpien dienten die relativ gut gesicherten Daten der Standardbildungsenthalpien der Elemente (Tab.1).

2) Die Logarithmen der Standardentropien S^O_{298} gasförmiger Verbindungen sind den Logarithmen der Molekulargewichte dieser Verbindungen direkt proportional.

Zur Vereinfachung und Perfektionierung der Rechenarbeit wurden Rechenprogramme entwickelt, die den Ausgleich von Enthalpie- und Entropiewerten, sowie in Erweiterung des bislang behandelten, auch Wärmekapazitätswerte C_p gleichzeitig im Hinblick auf Elemente der 4. und der 6. Hauptgruppe des PSE vornehmen und exakte Lösungen für obengenannte Bedingungen finden. Auch für IV-VI(2)-Verbindungen wurden Enthalpie- und Entropiewerte abgeschätzt. Die Daten der Halogenide wurden Lit.49) entnommen.

Ele- ment	H°_{f298} kJ/Mol	Lit.	S°_{298} J/Mol.K	Lit.	Cp			Lit.
					J/Mol.K			
					a	b	c	
Si(g)	455.2	47,48	167.7	46,48	19.8	1.0	2.0	46
Ge(g)	374.1	47,48	167.6	47,48	-	-	-	-
Sn(g)	301.0	47,48	168.2	47,48	26.4	0	0	46
Pb(g)	194.8	47,48	175.1	47,48	20.3	3.5	12.3	46
O(g)	248.9	46,48	160.8	46,48	20.9	-0.05	1.0	46
S(g)	279	46,47	167.6	46-48	22.0	-0.4	1.5	46,47
Se(g)	235.2	46-48	176.6	46,47	21.5	1.5	-0.92	46-48
Te(g)	211.7	46-48	182.6	46-48	19.4	1.8	0.75	46,47

Tab.1: Standardbildungsenthalpien, -entropien und Wärmekapazitäten von 4. und 6. Hauptgruppe des PSE.

Bei der Überprüfung der Wärmekapazitätswerte wurde vorausgesetzt, daß der oben beschriebene Zusammenhang zwischen Enthalpiewerten und Ordnungszahlen temperaturunabhängig gilt.

Von den Elementen der 4.Gruppe des PSE wurden Si, Ge, Sn und Pb, von den Elementen der 6.Gruppe S, Se und Te berücksichtigt. Die Elemente

C, O und F wurden nicht in die Berechnungen aufgenommen, da sie aufgrund fehlender d-Orbitale aus der Reihe fallen.

3.1.1. Abschätzung der ΔH -Werte der IV-VI-Verbindungen

Für die IV-VI-Verbindungen liegt ein vollständiger Datensatz vor, der im Rahmen dieser Arbeit auf Homologität in Bezug auf die Ordnungszahlen der Anionen Z_A und der Ordnungszahlen der Kationen Z_K überprüft wurde. Hierzu wurden durch lineare Regression Ausgleichsgeraden durch die Datenpunkte von Si-, Ge-, Sn- und Pb-Chalkogeniden sowie durch diejenigen von Gruppe IV-Elementsulfiden, -seleniden und -telluriden berechnet. Es resultierten A- und B-Werte bezogen auf Gleichung (13).

$$\Delta H = A \cdot Z + B \quad (13)$$

Damit Proportionalität der ΔH -Daten sowohl in Hinsicht auf Z_A als auch in Hinsicht auf Z_K gegeben ist, müssen folgende Kriterien erfüllt sein:

- a) Z_A ist proportional zu ΔH^*_{298} der Chalkogenide
- b) Z_K ist proportional zu ΔH^*_{298} der Verbindungen der Elemente der 4. Gruppe des PSE.
- c) Die Steigungen A der einzelnen, sich ergebender Kurven sind proportional zu Z_K bzw. Z_A .
- d) Die B-Werte der errechneten Ausgleichsgeraden liegen wiederum auf einer Geraden.
- e) Die Enthalpieberechnungen führen unabhängig von der Wahl einer der beiden möglichen Geradengleichungen zum gleichen Ergebnis.

Bildungsenthalpien der IV-VI-Verbindungen [kJ]									
			Pb		Sn		Ge		Si
A	-3.940	EXP	342.0		467.5		556.0		617.4
B	669.784	BER	346.7		472.8		543.7		614.6
A	-3.338	EXP	303.6		409.4		504.3		487.4
B	577.234	BER	303.5		410.4		470.4		530.5
A	-2.735	EXP	251.3		352.5		406.2		446.9
B	484.683	BER	260.4		347.9		397.2		446.4
			-2.398		-3.469		-4.071		-4.673
			385.081		528.289		608.843		689.398
Standardabweichung d.exp. Werte =					17.6				
proz. Standardabweichung =					3.6 %		RL		

Tab.2: Computer-Ausdruck für die Reaktionsbildungsenthalpien ΔH_{298}^* der gasförmigen IV-VI-Verbindungen. Die jeweils oberen Werte sind der Literatur entnommen, die unteren durch das Rechenverfahren abgeschätzt. A- und B-Werte sind Koeffizienten der Gleichung (13). Angaben in kJ/Mol.

In einem 1. Schritt wurden die 7 Einzelgeraden durch die Enthalpienwerte der folgenden Verbindungen bestimmt:

SiS - SiSe - SiTe
 GeS - GeSe - GeTe
 SnS - SnSe - SnTe
 PbS - PbSe - PbTe

SiS - GeS - SnS - PbS
 SiSe - GeSe - SnSe - PbSe
 SiTe - GeTe - SnTe - PbTe

Die sich ergebenden B-Werte wurden entsprechend Punkt a) und b) homologisiert.

	Pb	Sn	Ge	Si
S	131,8	112,5	97,1	116,8
	127,1	107,2	109,4	119,6
Se	126,4	126,8	105,0	203,0
	126,5	125,8	138,9	159,9
Te	155,2	160,2	179,6	220,0
	146,1	154,8	188,6	220,5

Tab.3: Standardbildungsenthalpien ΔH_{f298}° der gasförmigen IV-VI-Verbindungen. Die jeweils oberen Werte sind der Literatur entnommen, die unteren durch das Rechenverfahren abgeschätzt. Angaben in kJ/Mol.

Die Berechnung der ΔH -Werte über die zwei zur Verfügung stehenden Geradengleichungen ergab geringfügig unterschiedliche Ergebnisse. Die Mittelwerte aus diesen Berechnungen bilden eine gute Schätzung für die ΔH_{298}^* -Werte. Sie erfüllen alle 5 obengenannten Bedingungen exakt, (Tab.2). Die prozentuale Standardabweichung der berechneten gegenüber den experimentellen Literaturwerten liegt bei 3,6 %. Besonders schlechte Literatur-Werte liegen demnach für die Verbindungen GeSe und SiSe vor.

Durch Rückrechnung gemäß Gleichung (21) wurden die abgeschätzten Standardbildungsenthalpien ΔH_{f298}^0 ermittelt (Tab.3). Da die nominiellen Werte der Standardbildungsenthalpien kleiner sind als die der Reaktionsbildungsenthalpien erscheinen die Abweichungen der geschätzten von den Literaturwerten jetzt höher.

3.1.2. Abschätzung der ΔH -Werte der IV-VI (2)-Verbindungen

Für die Dichalkogenide der Elemente der 4.Gruppe des PSE lagen wesentlich weniger Daten vor. Mit den von C. Holm ⁸⁾ über die Sublimationstemperaturen berechneten Enthalpiewerte von SiS_2 , SiSe_2 und SnS_2 reichten sie aber aus, um mit oben beschriebenem Programm eine Datenprüfung bzw. -abschätzung durchführen zu können. Die Ergebnisse der Rechnungen sind in den Tab. 4 und 5 festgehalten.

Für die bekannten Bleidichalkogenide wurden zwar im Rahmen des Programms Reaktionsenthalpien durch Extrapolation ermittelt - auf eine Rückrechnung der Standardenthalpien aber verzichtet.

	Sn	Ge	Si
S	111.8		-27.6
	111.8	36.2	-27.4
Se			48.6
	121.3	90.4	67.4
Te	171.5		210.5
	171.5	185.1	206.7

Tab.5: Standardbildungsenthalpien ΔH_{f298}° der gasförmigen IV-VI(2)-Verbindungen. Die jeweils oberen Werte (soweit vorhanden) sind der Literatur entnommen, die unteren durch das Rechenverfahren abgeschätzt. Angaben in kJ/Mol.

1.3. Abschätzung der Entropien der IV-VI-Verbindungen

Im Gegensatz zu den Berechnungen zur Überprüfung der Enthalpiewerte ist die Untersuchung der Entropiewerte nicht als dreidimensionales Problem aufzufassen. Damit fallen die Bedingungen c) und d) fort. Für die bilogarithmischen Homologisierung der Daten bleibt zu fordern:

- $\log(Mg)$ muß proportional zu $\log S_{298}^*$ der Chalkogenide sein.
- $\log(Mg)$ muß proportional zu $\log S_{298}^*$ der Gruppe-IV-Element-Verbindungen sein.
- Es muß sich der gleiche Entropiewert errechnen unabhängig davon, ob zur Berechnung die Chalkogenid- oder die Gruppe-IV-Element-Gerade gewählt wurde.

Da einfache Mittelwertbildung lediglich zu einem Ergebnis führt das zwar Punkt c), nicht aber die Punkte a) und b) erfüllt, ist dieser Weg hier keine Lösung. Für den Ausgleich wurde daher ein iteratives Verfahren angewendet, das schrittweise und unter Berücksichtigung der anderen Geraden die alle Bedingungen erfüllenden Ausgleichsgeraden ermittelt.

Es werden zunächst wieder 2 Scharen von Geraden berechnet die wir XS und YS nennen wollen. Für die folgenden Iterationen fließen dann in die Geradenberechnungen der XS die über die YS-Geraden ermittelten Werte ein und umgekehrt. Die Punktberechnungen über die Geraden beider Scharen XS und YS konvergieren mit steigender Iterationszahl zunächst schnell, dann immer langsamer gegen einen gemeinsamen Wert.

Nach Unterschreitung der Iterationsschranke, die klein genug gewählt wurde, um die in Tab. 4 implizierte Genauigkeit zu verifizieren, wurde der Mittelwert der, aus den Geraden von XS und YS berechneten Werte bestimmt und als Schätzwert in die Tabelle aufgenommen. Auch hier wurden wiederum die Faktoren A und B der zugehörigen Geradengleichung

$$\log(S) = B + A \cdot \log(Mg) \quad (14)$$

angegeben. Die Standardabweichung der Literaturwerte von den geschätzten Werten liegt bei nur 0.51 % (Tab.6). Die schlechtesten Übereinstimmungen liegen für die Werte von PbTe (0.70 % Abweichung vom Mittelwert) und GeSe (0.82 % Abweichung vom Mittelwert) vor. Die Übereinstimmung kann daher insgesamt als sehr gut bezeichnet werden.

Standardentropien der IV-VI-Verbindungen									
			Pb		Sn		Ge		Si
A	.112	EXP	251.6		242.0		235.3		223.2
B	2.131	BER	252.7		241.8		234.0		224.0
A	.160	EXP	263.3		254.1		247.5		234.9
B	2.013	BER	264.0		252.6		245.3		237.0
A	.222	EXP	271.3		262.1		255.4		243.3
B	1.846	BER	273.3		260.8		253.3		245.2
			.148		.106		.090		.081
			2.043		2.144		2.177		2.192
Standardabweichung d.exp. Werte =					1.6443				
proz. Standardabweichung =					.6594 %				

Tab.6: Computerausdruck für die Standardentropien S_{298}^0 der gasförmigen IV-VI-Verbindungen. Die jeweils oberen Werte sind der Literatur entnommen, die unteren durch das Rechenverfahren abgeschätzt. A- und B-Werte sind Koeffizienten von Gleichung (14). Angaben in kJ/Mol°K.

1.4. Abschätzung der Entropien der IV-VI(2)-Verbindungen

Wie aus Tab. 7 ersichtlich ist, lag für die IV-VI(2)-Verbindungen kein vollständiger Satz von Entropiewerten in der Literatur vor, jedoch war die Zahl der verfügbaren Daten groß genug, um eine sinnvolle Abschätzung der Daten mit oben beschriebener Methode zu erreichen. Wie die Standardabweichung der errechneten Schätzdaten von den Literaturdaten von 1.2 % zeigt, ist die Homologität der

Standardentropien der IV-VI(2)-Verbindungen									
			Pb		Sn		Ge		Si
A	.100	EXP					263.8		251.5
B	2.206	BER	280.8		269.9		262.2		252.2
A	.230	EXP					285.0		276.0
B	1.917	BER	320.8		300.9		288.6		274.7
A	.428	EXP			334.0		305.5		290.8
B	1.410	BER	356.6		325.6		307.8		289.1
			.449		.262		.183		.122
			1.356		1.838		2.028		2.162
Standardabweichung d.exp. Werte =							3.9156		
proz. Standardabweichung =							1.2480 %		RL

Tab.7: Computerausdruck für die Standardentropien S_{298}^0 der gasförmigen IV-VI(2)-Verbindungen. Die jeweils oberen Werte sind der Literatur entnommen, die unteren durch das Rechenverfahren abgeschätzt. A- und B-Werte sind Koeffizienten von Gleichung (14). Angaben in kJ/Mol*°K.

Literaturdaten geringer und die größten Einzelabweichungen sind mit 2.6 % bei SnTe_2 und 1.3 % bei GeSe_2 deutlich höher als bei den IV-VI-Verbindungen. Insgesamt kann aber dennoch von einer Übereinstimmung der Literatur- und der Schätzwerte gesprochen werden. Die Extrapolationen für die nicht bekannten Bleidichalkogenide sind nicht überzubewerten.

3.1.5. Überprüfung der Wärmekapazitätswerte

Es wird davon ausgegangen, daß der, bei der Enthalpieberechnung verwendete Zusammenhang zwischen Enthalpie und Ordnungszahlen temperaturunabhängig gilt.

Nacheinander werden für drei beliebige Temperaturen ($\neq 298.15\text{K}$) die Reaktionsenthalpien sämtlicher Verbindungen ermittelt, diese ausgeglichen und aus der Temperaturabhängigkeit der erhaltenen Schätzwerte die Wärmekapazität berechnet.

Die Wärmekapazität einer Verbindung bei konstantem Druck C_p ist definiert:

$$C_p = (\partial H / \partial T)_p = a + b \cdot 10^{-3} T + c \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \quad (15)$$

Zur Beschreibung der Wärmekapazitäten dient eine quadratische Hyperbel als Modellfunktion. Im 1. Schritt der Rechnung wurden die Standardbildungsenthalpien $\Delta H^\circ(T)$ aller Verbindungen gemäß Gleichung (16) - (18) berechnet.

$$\Delta H^\circ(T) = \Delta H^\circ(298) + \int_{298}^T C_p(T) dT \quad (16)$$

$$\Delta H^\circ(T) = \Delta H^\circ(298) + \int_{298}^T (a + b \cdot 10^{-3} T + c \cdot 10^5 T^{-2}) dT \quad (17)$$

$$\Delta H^\circ(T) = \Delta H^\circ(298) + (T-298)a + (T^2-298^2)10^{-3}b/2 - (1/T-1/298) \cdot 10^5 c \quad (18)$$

Dabei wurde vorausgesetzt, daß keine Phasenübergänge im betrachteten Temperaturbereich vorliegen; andernfalls müßten Transformationsenergien addiert und die für die beiden Phasen evt. unterschiedlichen Wärmekapazitäten berücksichtigt werden.

In einem 2. Schritt wurden daraus die Reaktionsenthalpien gemäß Gleichung (19) berechnet.

$$\Delta H_T^*(EY_n) = \Delta H_T(EY_n) - \Delta H_T(E) - n\Delta H_T(Y) \quad (19)$$

Die dafür benötigten Bildungsenthalpiewerte der Chalkogene wurden ebenfalls über Integration aus den ΔH_{298}° - und den entsprechenden C_p -Werten der Chalkogene ermittelt.

Den 3. Schritt stellte die für die 3 Temperaturen getrennt durchgeführte Ausgleichsberechnung der Enthalpien gemäß dem oben beschriebenen Programm dar. Im 4. Schritt wurde wieder auf die Standardenthalpie durch Addieren der temperaturabhängig verschiedenen Elemententhalpien zurückgerechnet.

	Pb	Sn	Ge	Si	
S	37.28	36.90	36.70	35.90	a
	34.85	40.59	36.95	33.52	
	0	0.33	0.41	0.92	b
	-0.83	0.95	0.38	-0.03	
	-2.04	-2.30	-2.85	-3.50	c
	1.67	-6.34	-3.50	0.51	
	37.36	37.32	36.95	36.70	a
	35.62	41.58	38.08	34.78	
Se	0	0	0.16	0.41	b
	-0.03	1.60	0.94	0.45	
	-1.05	-1.30	-1.76	-2.89	c
	0.36	-7.69	-4.86	-0.87	
	37.36	37.36	37.32	37.00	a
Te	34.89	41.08	37.69	34.52	
	0	0	0	0.25	b
	-0.83	0.65	-0.09	-0.67	
	-0.59	-0.92	-1.26	-2.30	c
	3.16	-4.93	-2.12	1.85	

Tab.8: Koeffizienten aus Gleichung (15) für gasförmige IV-VI-Verbindungen. Die jeweils oberen Werte sind der Literatur entnommen, die unteren durch das Rechenverfahren ermittelt. Angaben in kJ/Mol.K.

5.Schritt: Formuliert man Gl. (18) für die drei Temperaturen, für die ausgeglichene $\Delta H^\circ(T)$ -Werte zur Verfügung stehen, so kann man aus diesem Gleichungssystem die korrigierten Koeffizienten A, B und C aus Gl. (15) mittels Matrixrechnung eindeutig bestimmen. Die Auswahl der drei Temperaturen beeinflusst das Ergebnis nicht - die Rechnungen wurden für $T = 800, 1000$ und 1200 K durchgeführt.

Ein vollständiger Ausgleich konnte für Monochalkogenide, die Di- und die Tetrahalogenide ausgeführt werden. Bei den Dichalkogeniden standen nur für Germaniumverbindungen Literatur-Wärmekapazitätswerte zur Verfügung - Ausgleichsrechnungen mußten daher auf Germaniumdichalkogenide beschränkt werden.

Literaturdaten für die Wärmekapazitäten von gasförmigem Germanium und atomarem Chlor waren allerdings nicht vorhanden und mußten daher frei geschätzt werden.

Literatur- und Schätzfaktoren sind in Tabelle 8 für IV-VI-Verbindungen, in Tabelle 9 für Germaniumdichalkogenide, in Tabelle 10 für Gruppe-IV-Elementdihalogenide und in Tabelle 11 für -tetrahalogenide wiedergegeben.

	GeS_2	GeSe_2	GeTe_2
a	58.1	67.4	59.4
	60.5	62.6	61.8
b	3.2	-6.9	2
	-0.50	0.50	-1.70
c	-7	-10.3	1.4
	-8.1	-8.0	0.27

Tab.9: Koeffizienten aus Gleichung (15) für gasförmige Germaniumdichalkogenide. Die jeweils oberen Werte sind der Literatur entnommen, die unteren durch das Rechenverfahren ermittelt. Angaben in kJ/Mol.K.

	Pb	Sn	Ge	Si	
Cl	56.6	56.7	-	57.6	a
	56.0	58.0	57.5	57.1	
	0.96	0.96	-	0.38	b
	0.40	0.45	0.10	-0.22	
	0	0	-	-5.65	c
	1.45	-3.05	-3.83	-4.32	
Br	57.6	58.2	-	57.8	a
	57.2	58.9	58.2	57.5	
	0.41	0.92	-	0	b
	1.61	1.78	1.51	1.27	
	0	0	-	-4.65	c
	1.64	-2.46	-3.01	-3.28	
I	58.2	60.7	-	57.8	a
	58.7	60.0	59.1	58.2	
	0	0.88	-	0	b
	-0.34	-0.04	-0.24	-0.41	
	0.51	0	-	-3.47	c
	1.50	-2.19	-2.51	-2.55	

Tab.10: Koeffizienten aus Gleichung (15) für gasförmige IV-VII(2)-Verbindungen. Die jeweils oberen Werte sind der Literatur entnommen, die unteren durch das Rechenverfahren ermittelt. Angaben in kJ/Mol.K.

Für die Wärmekapazitäten der Siliciumdichalkogenide setzte C. Holm ⁸⁾ die Wärmekapazitäten der analog gebauten Siliciumdihalogenide ein. Die Werte liegen auch bei Vergleich der Zusammenhänge der Wärmekapazitäten der IV-VI-Verbindungen untereinander und

der Germaniummono- und dichalkogenide in der richtigen Größenordnung. Wie bei den Germaniumdichalkogeniden wurde für diese grob geschätzten Siliciumdichalkogenidwerte eine Wärmekapazitätsausgleichsrechnung durchgeführt. Die Ergebnisse sind aus Tab. 12 zu ersehen.

	Sn	Ge	Si	
Cl	107	106.6	101.5	a
	107.2	107.3	107.4	
	0.84	1.34	6.86	b
	-1.0	1.8	4.6	
	-7.83	-9.67	-11.51	c
	-7.2	-9.4	-11.3	
Br	-	107.4	122.2	a
	106.5	108.0	109.4	
	-	0.67	2.68	b
	2.3	3.7	5.2	
	-	-5.11	-8.12	c
	-4.8	-6.6	-8.1	
I	-	-	107	a
	106.5	109.3	112.1	
	-	-	1	b
	-0.64	-0.59	-0.50	
	-	-	-6	c
	-3.0	-4.4	-5.5	

Tab.11: Koeffizienten aus Gleichung (15) für gasförmige IV-VII(4)-Verbindungen. Die jeweils oberen Werte sind der Literatur entnommen, die unteren durch das Rechenverfahren ermittelt. Angaben in kJ/Mol.K.

	SiS_2	SiSe_2	SiTe_2
a	57.8	57.8	57.8
	57.3	57.8	57.3
b	.4	0	0
	-0.2	1.2	-0.6
c	-5.9	-4.6	-3.3
	-4.5	-7.3	-1.9

Tab.12: Koeffizienten aus Gleichung (15) für gasförmige Siliciumdichalkogenide. Die jeweils oberen Werte sind die von C.Holm⁸⁾ abgeschätzten, die unteren die durch das Rechenverfahren ermittelten. Angaben in kJ/Mol.K.

3.2. Gleichgewichtsberechnungen

Mit den durch Ausgleichsrechnungen aufeinander abgeglichenen Enthalpie-, Entropie- und Wärmekapazitätswerten wurden in Abhängigkeit von Druck und Temperatur mit Hilfe des BASIC-Programms "EQUICA" (s. Anhang) die Zusammensetzung des Transportsystems, Partialdrücke der gasförmigen Spezies und Reaktionskonstanten berechnet.

3.2.1. Transport von Germanium mit Chalkogenen

Der Transport mit einem Chalkogen gemäß den Gleichungen (5) bis (7) wurde untersucht. Für die durchgeführten Versuche galt allgemein:

- Germanium liegt im festen Zustand und großem Überschuß vor.
- Alle anderen Spezies liegen bei den Reaktionsbedingungen ausschließlich gasförmig vor.

In Abb.1 - 3 sind die Partialdrücke der einzelnen Spezies beim Transport mit Schwefel, Selen und Tellur in Abhängigkeit von Temperatur und Druck wiedergegeben.

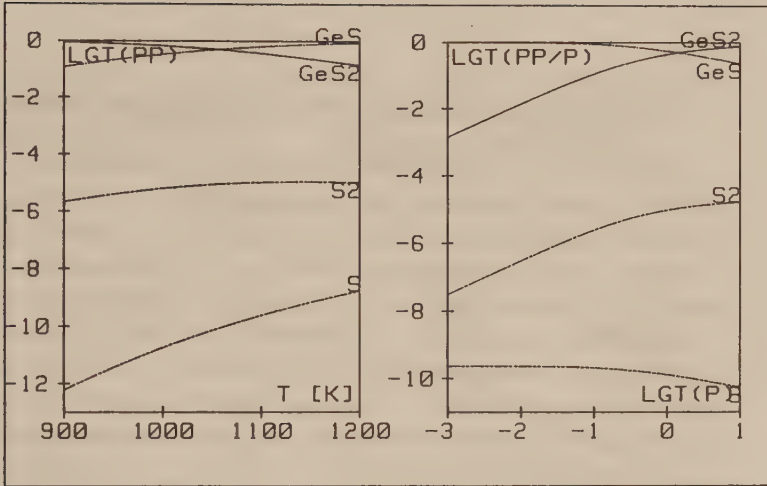


Abb.1: Abhängigkeit der Spezies-Partialdrücke im Germanium-Schwefel-System in Abhängigkeit von der Temperatur bei 10^5 Pa (links) und in Abhängigkeit vom Druck bei 1073 K (rechts).

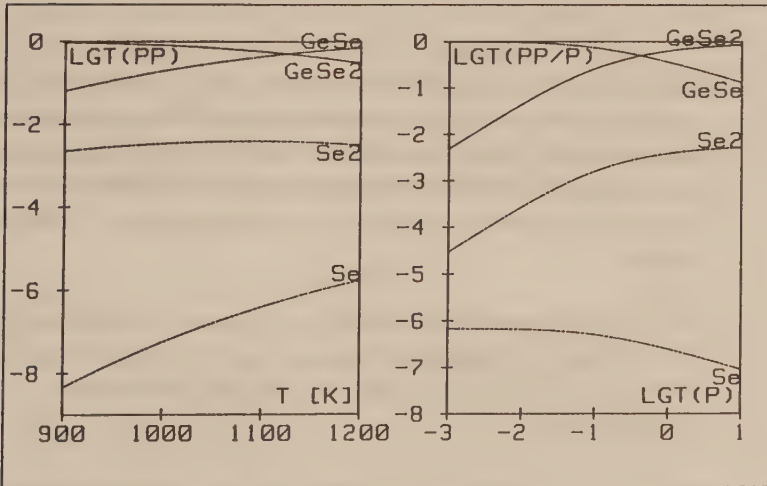


Abb.2 : Abhängigkeit der Spezies-Partialdrücke im Germanium-Selen-System in Abhängigkeit von der Temperatur bei 10^5 Pa (links) und in Abhängigkeit vom Druck bei 1073 K (rechts).

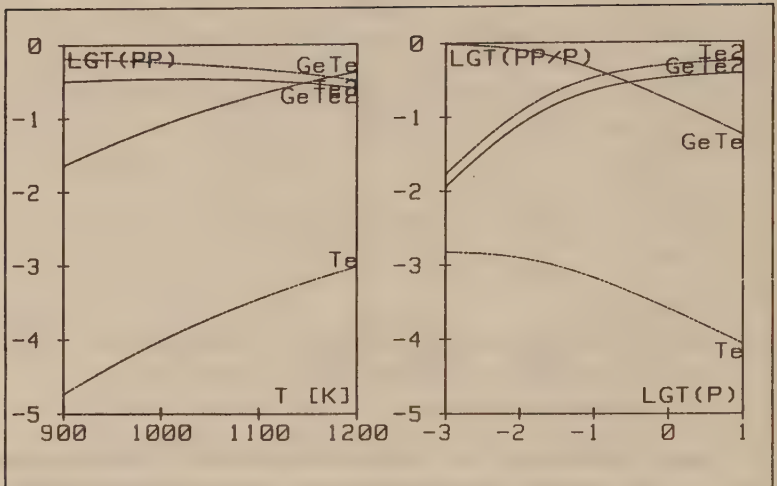


Abb.3: Abhängigkeit der Spezies-Partialdrücke im Germanium-Tellur-System in Abhängigkeit von der Temperatur bei 10^5 Pa (links) und in Abhängigkeit vom Druck bei 1073 K (rechts).

Auffallend ist der extrem niedrige Mono- und Dichalkogendruck im Germanium-Schwefel-System und der im Gegensatz dazu hohe Mono- und besonders hohe Dichalkogendruck im Germanium-Tellur-System. In allen Fällen steigt mit steigender Temperatur und fallendem Druck der Monochalkogenidanteil, während der Dichalkogenidanteil gleichzeitig absinkt.

Der vernachlässigbar kleine Anteil an atomarem Chalkogen steigt in allen Fällen mit steigender Temperatur und sinkendem Druck. Der Y_2 -Partialdruck steigt dagegen mit steigender Temperatur und steigendem Druck.

.2.2. Vergleich des Chalkogentransports von Germanium und Silizium

Bei vergleichender Betrachtung der einzelnen Partialdrucke der Germanium- und Siliciumsysteme kann weitgehende Übereinstimmung in der Abhängigkeit von Temperatur und Druck festgestellt werden. Die dreidimensionale Darstellung der Speziespartialdrucke gegen die absolute Temperatur (x-Achse) und den logarithmisch aufgetragenen Druck (z-Achse) ist in den Abb.4 - 6 zu sehen. Zu beachten sind neben der 500 K-Verschiebung der Temperaturachsen die unterschiedlichen Partialdruckmaßstäbe. Da in der Rechnung alle vier berücksichtigten Spezies wie ein Gas behandelt werden, sind die Graphiken nur oberhalb ca. 900 K realistisch. Um die Partialdrucke im Germanium- mit denen im Siliciumsystem vergleichen zu können, ist dennoch eine Berechnung für Bereiche sinnvoll, in denen die Germaniumchalkogenide nicht mehr gasförmig vorliegen.

Der wesentliche Unterschied der Systeme besteht darin, daß im Germanium-Chalkogen-System vergleichsweise mehr Y_2 und im Silicium-Chalkogen-System mehr monomolekulares Chalkogen vorliegt. Absolut gesehen dominiert in allen Fällen das biatomare Chalkogen. Bei Vergleichen in Hinsicht auf die Chalkogene ist auffallend, daß der Gehalt an freiem Chalkogen vom Schwefel- zum Tellur-System deutlich ansteigt. Im Germanium- bzw. Silicium-Tellursystem erreicht der Te_2 -Partialdruck sogar die Größenordnung der Chalkogenidpartialdrucke.

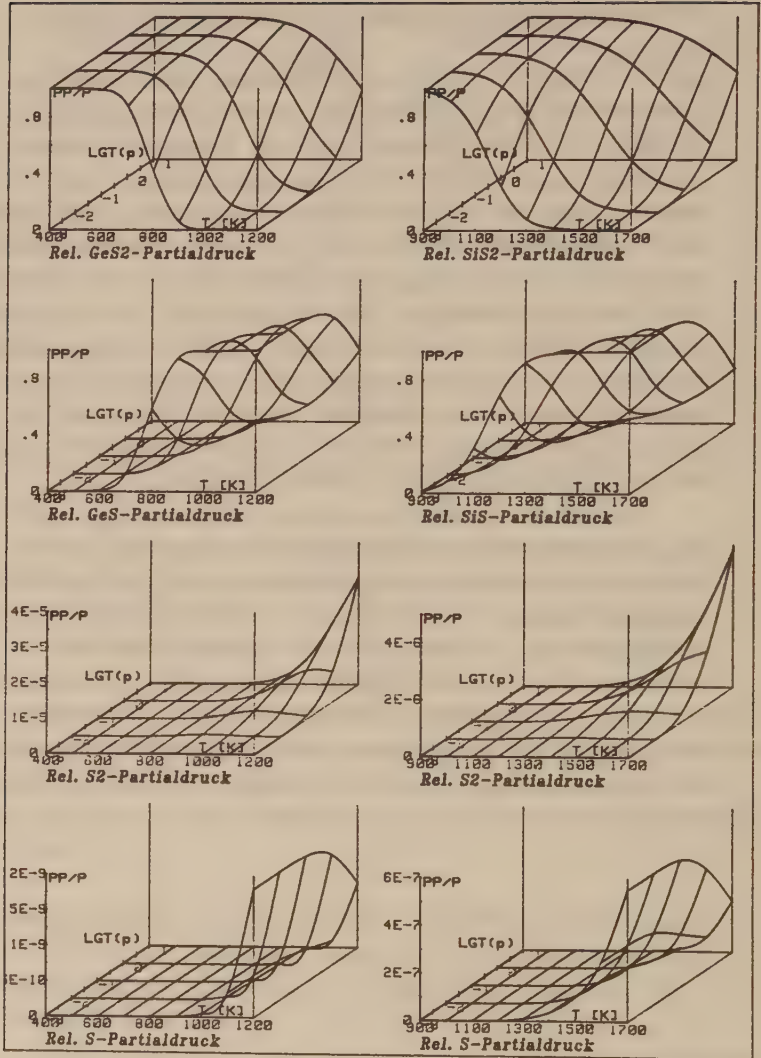


Abb. 4: Vergleich der drucknormierten Partialdrücke der Spezies AS_2 , AS , S_2 und S mit $A = \text{Ge}$ (links) und $A = \text{Si}$ (rechts). Die Partialdrücke werden gegen die Temperatur in K und den Logarithmus des Drucks in 10^5 Pa aufgetragen.

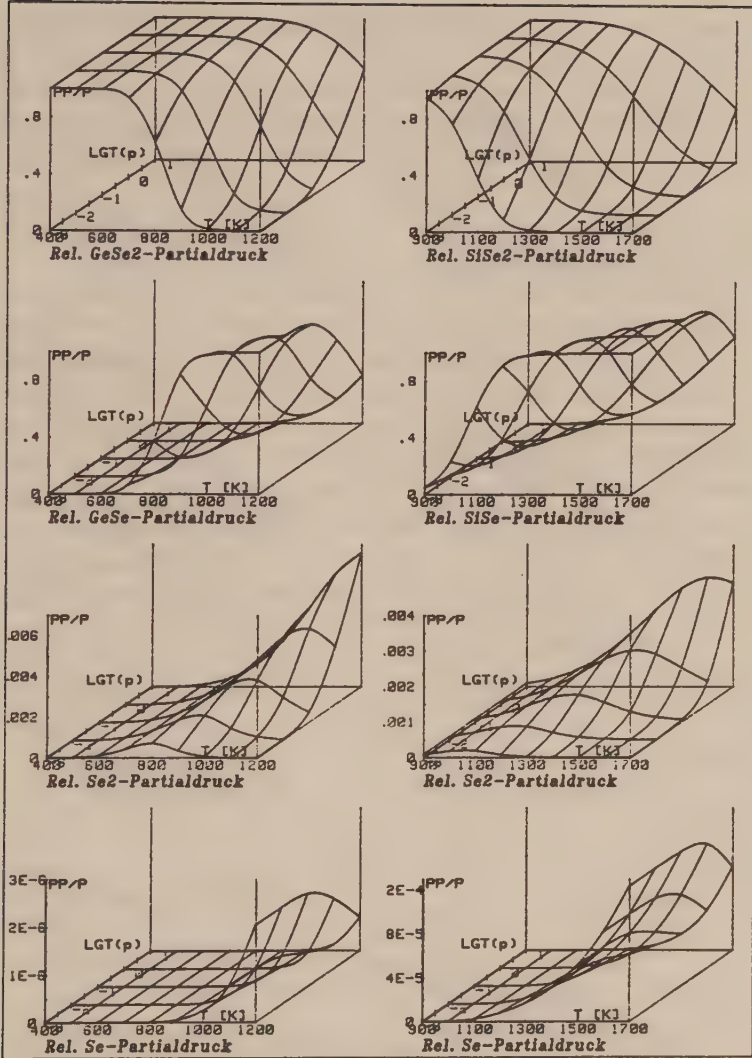


Abb. 5: Vergleich der drucknormierten Partialdrücke der Spezies AsSe_2 , AsSe , Se_2 und Se mit $\text{A} = \text{Ge}$ (links) und $\text{A} = \text{Si}$ (rechts). Die Partialdrücke wurden gegen die Temperatur in K und der Logarithmus des Drucks in 10^5 Pa aufgetragen.

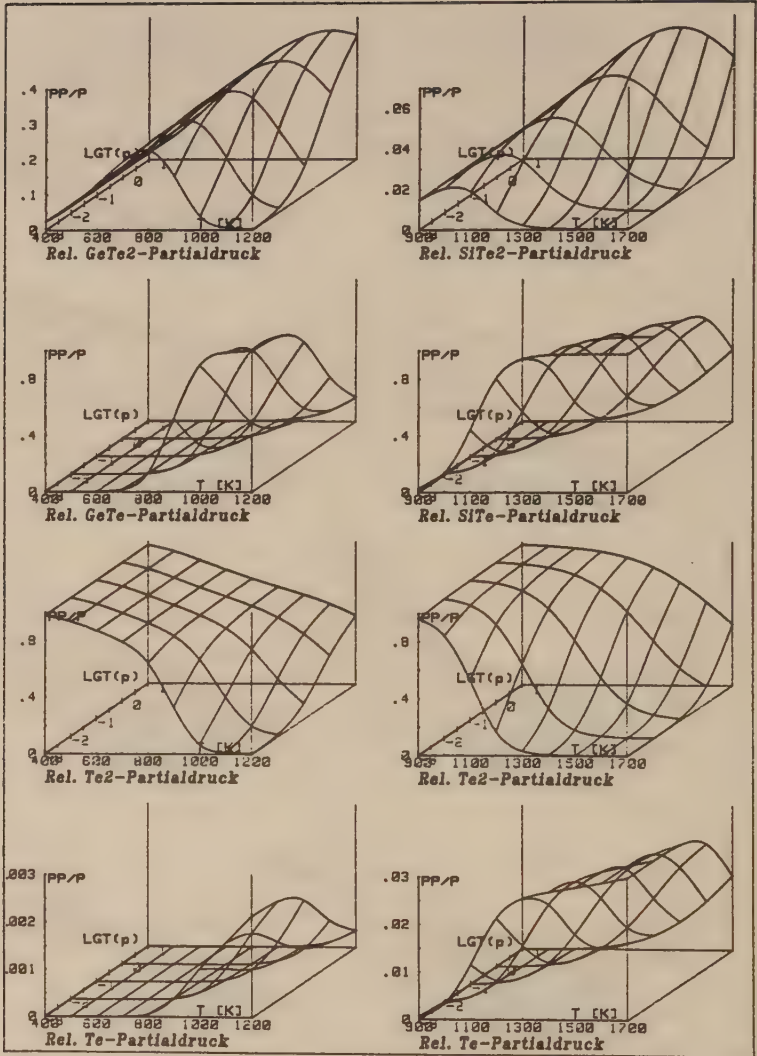


Abb. 6: Vergleich der drucknormierten Partialdrücke der Spezies ATe_2 , ATe , Te_2 und Te mit $A = Ge$ (links) und $A = Si$ (rechts). Die Partialdrücke wurden gegen die Temperatur in K und den Logarithmus des Drucks in 10^5 Pa aufgetragen.

3.2.3. Simultantransport mit mehreren Chalkogenen

Für den Fall, daß Germanium mit zwei Chalkogenen gleichzeitig transportiert wird, ergeben sich keine gravierenden Unterschiede zu den Partialdruckdaten von Versuchen mit nur einem Chalkogen.

3.2.4. Transport mit Chalkogen und Jod

Der Transport von Germanium mit Jod unterscheidet sich thermodynamisch deutlich vom Chalkogentransport. In der Gasphase dominiert GeI_2 (Abb. 7). GeI_4 nimmt mit zunehmender Temperatur ab und mit steigendem Druck zu. Diese Abhängigkeit ist wesentlich größer als beim Chalkogentransport. Der Partialdruck von freiem Jod I und I_2 liegt relativ hoch im Vergleich zum GeI_4 -Druck, bleibt aber deutlich unter dem GeI_2 -Druck. Bei gleichzeitigem Einsatz von Jod und Chalkogen ist eine gegenseitige Störung der Transportprozesse nicht zu befürchten. Evt. Ausbildung von Germaniumjodidchalkogenid sollte einen Transport nicht beeinträchtigen.

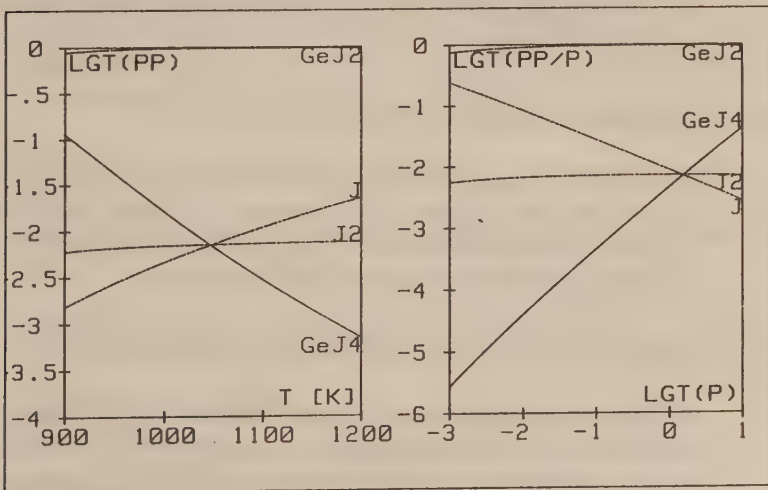


Abb. 7: Abhängigkeit der Spezies-Partialdrücke im Germanium-Jod-System in Abhängigkeit von der Temperatur bei 10^5 Pa (links) und in Abhängigkeit vom Druck bei 1073 K (rechts).

3.2.5. Transport mit Sauerstoff bzw. Wasser

Wie thermodynamische Berechnung eines Systems bestehend aus Germanium (f), hexagonalem Germaniumdioxid (f), tetragonalem Germaniumdioxid (f), Germaniummonoxid (g) in monomerer, dimerer und trimerer Form mit EQUICA zeigten³⁸⁻⁴¹⁾, ist ein Transport von Germanium mit Sauerstoff theoretisch nicht möglich. Zugrunde gelegt wurden die von Schmidt und Gruehn selektierten thermodynamischen Daten³⁹⁾.

Sauerstoff reagiert mit Germanium bei Temperaturen von 973-1173 °C, nahezu vollständig zu bei diesen Temperaturen festem und nicht flüchtigem Germaniumdioxid.

Anders sehen die Verhältnisse bei Zugabe von Wasserstoff bzw. bei Einsatz von Wasser anstatt von O_2 und H_2 aus. Wie von Schmidt und Gruehn mit Hilfe des dem EQUICA sehr ähnlichen Programms EPCBN bereits berechnet wurde, ist ein Transport von Germanium möglich. Der für den Transport entscheidende Partialdruck der flüchtigen Germaniumoxide GeO , Ge_2O_2 , Ge_3O_3 steigt mit der Temperatur stark an. Die Berechnungen konnten mit Hilfe des Programms EQUICA nachvollzogen werden.

3.2.6. Transport mit Chalkogen bei Wasserstoffzusatz

Bei Wasserstoffzusatz wird die Partialdruck-Verteilung für die Spezies GeY_2 , GeY , Y_2 und Y kaum verändert. Es stellt sich lediglich ein definierter Wasserstoffdruck ein. Der H_2Y -Partialdruck ist nicht sehr hoch und stärker druck- als temperaturabhängig.

3.2.7. Einführung von Antimon zur Bildung von flachen Störstellen

Antimonchalkogenide sind stabile Verbindungen, die prinzipiell Einfluß auf das Transportgeschehen nehmen können. Da die Konzentration des Antimons in der Ampulle jedoch sehr klein gegenüber der Konzentration der Chalkogene ist, sind in Hinsicht auf die Gleich-

gewichtslage keine großen Effekte zu erwarten. Die Partialdruckverhältnisse können sich bei den eingesetzten Mengenverhältnissen nicht merklich verändern. Rechnerisch wurden daher diese Versuche wie einfache Chalkogentransportversuche behandelt.

3.2.8. Zusatz von Argon

Argon verhält sich beim Transport inert und führt durch Verminderung der Stoßwahrscheinlichkeiten zu einer geringeren Transportrate. Dennoch beeinflusst Argon die Partialdruckverhältnisse. Durch Änderung des Gesamtdrucks werden diese Verhältnisse verschoben, wie es auch bei einer Chalkogen-Einwageerhöhung der Fall wäre, allerdings ohne entsprechend starke Anlösung der Germaniumscheiben zu verursachen und ohne größere Germaniumchalkogenidabscheidungen beim Abkühlen, wie sie bei Einsatz großer Chalkogenmengen auftreten.

3.3. Gasphasenlöslichkeit

Nach H. Schäfer ²⁵⁾ ist die Änderung der Gasphasenlöslichkeit mit der Temperatur der Abscheiderate und somit der Transportgeschwindigkeit direkt proportional. Die Gasphasenlöslichkeit berechnet sich allgemein gemäß Gleichung (20)

$$\lambda = \text{Bodenkörpermenge} / \text{Lösungsmittelmenge} \quad (20)$$

Angewandt auf den Fall des einfachen Chalkogentransports bedeutet dies:

$$\lambda = (PP(\text{GeY}_2) + PP(\text{GeY})) / (2PP(\text{GeY}_2) + PP(\text{GeY}) + 2PP(\text{Y}_2) + PP(\text{Y})) \quad (21)$$

λ : Gasphasenlöslichkeit

PP : Partialdruck

Y : S, Se oder Te

Allgemein läßt sich Gasphasenlöslichkeit von Germanium bei Vorhandensein von bis zu zwei Transportmitteln gemäß Gl. (22) darstellen:

$$\lambda = \sum (L \cdot PP(\text{Ge} T_m^1 T_n^2)) / \sum ((m+n) \cdot PP(\text{Ge} T_m^1 T_n^2)) \quad (22)$$

i = Zahl d. Spezies

T = Transportmittel S, Se, Te, I

In den Abb. 8 bzw. 9 sind die Gasphasenlöslichkeiten und die Änderungen der Gasphasenlöslichkeiten für die Grundtransportsysteme mit der Temperatur perspektivisch und topographisch gegen T und p aufgetragen.

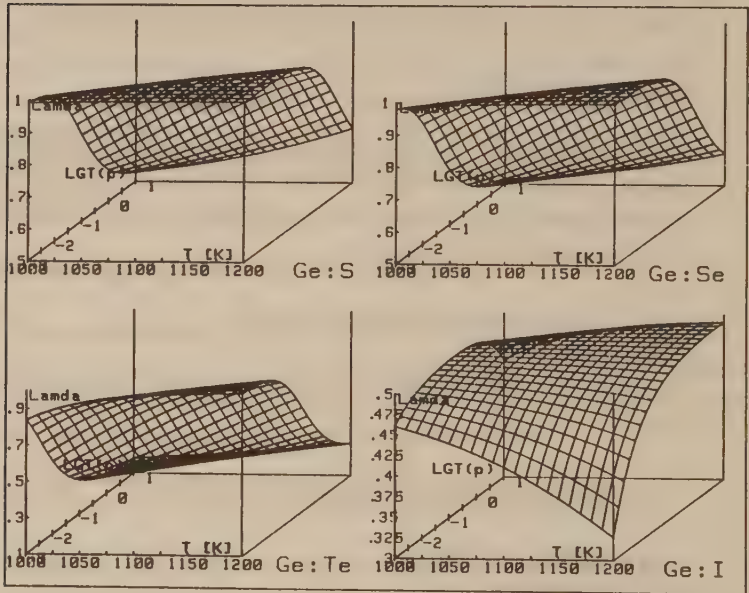


Abb. 8: Abhängigkeit der Gasphasenlöslichkeiten von Temperatur und Druck. (a) Ge:S, (b) Ge:Se, (c) Ge:Te und (d) Ge:I.

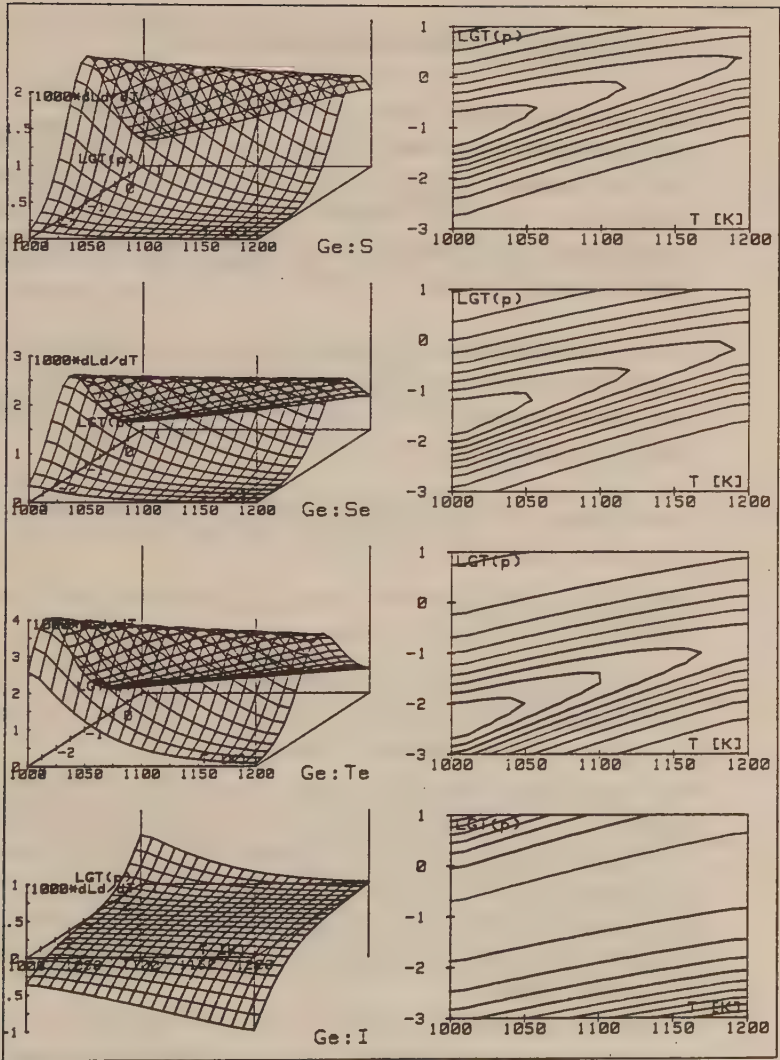


Abb. 9: Änderung der Gasphasenlöslichkeit mit der Temperatur in perspektivischer (links) und topographischer Darstellung (rechts) für die Systeme Ge:S, Ge:Se, Ge:Te und Ge:I.

Die wichtigsten Ergebnisse der Berechnungen sind:

- Der Germaniumtransport findet wie der Siliciumtransport ^{8, 9)} mit Chalkogenen von heißen zu kalten Zonen statt. Für den Transport von Germanium mit Jod lassen sich dagegen auch Bedingungen einstellen, unter denen Transport von kalten zu heißen Gebieten stattfindet. Für den Transport von Silicium mit Jod ist dieser Umstand schon seit längerem bekannt ^{27, 28)}.
- Die Druckabhängigkeit der Transportraten sollte, Korrelation mit den Rechenergebnissen vorausgesetzt, relativ groß sein. Es existiert druckabhängig ein deutliches Maxima der $\partial\lambda/\partial T$ -Werte. Beim Jod-Transport ist ein flaches Minimum vorhanden.
- Auch temperaturabhängig existieren Maxima der $\partial\lambda/\partial T$ -Werte, allerdings sind diese relativ breit.

3.4. Druckberechnungen

Der Druck ist ein wichtiger Versuchsparameter, der allerdings nicht direkt gemessen werden kann. Um den Druck in der Ampulle zu berechnen, wurde folgendes Verfahren angewandt:

Der Druck wurde mit Hilfe des idealen Gasgesetzes abgeschätzt, die Partialdrucke der einzelnen Spezies auf der Basis der korrigierten thermodynamischen Daten für diese Spezies sowie die mittlere Ampullen-temperatur und den festgelegten Druck berechnet und mit der erhaltenen Information erneut der Druck bestimmt. Dies iterative Verfahren wurde bis zum Erreichen einer vorgegebenen Genauigkeits-schranke fortgeführt.

Während bei Transportreaktionen mit nur einem Chalkogen bei bloßer Druckabschätzung die möglichen Fehler (max. Abweichung um den Faktor 2 bzw. 100%) nicht sehr groß werden können, sind die Verhältnisse bei Jod- oder Wasserstoffzusatz wesentlich komplizierter.

Die Vorteile des angewandten Verfahrens wird bei der folgenden Fehlerabschätzung deutlich.

In die Druckberechnung gehen die folgenden Faktoren ein:

- Mittlere Ampullentemperatur
- Ampullenvolumen
- Einwaage des Chalkogens
- Molekulare Zusammensetzung der Gasphase.

Die zu berücksichtigenden Fehlerquellen bei der Bestimmung der Faktoren sind:

- 1) Absolute Temperaturmessung im Ofen
- 2) Bestimmung der Einfahrtiefe der Ampulle
- 3) Bestimmung des Ampullenvolumens
- 4) Einwaagefehler
- 5) Unsicherheit der thermodynamischen Daten, die für die Partialdruckberechnung eingesetzt wurden.

Ad1) Durch Beobachtung der Temperaturschwankungen ΔT im Ofen über längere Zeit, wurde festgestellt, daß diese ± 0.3 K nicht überschreiten. Da das zur Messung verwendete Pt-Pt/Rh-Element nicht geeicht war, wird für die Fehlerabschätzung ein absoluter Fehler von ± 1 K berücksichtigt.

Ad2) Mit der Einfahrtiefe ändert sich auch die mittlere Ampullentemperatur. Die Einfahrtiefe kann auf ca. ± 1 mm genau bestimmt werden. Bei dieser Abschätzung sind nicht nur Ablesefehler an der mm-Skala des Ofens, sondern auch leicht schwankende Ampullenbodenstärken, etc. berücksichtigt. Der resultierende Temperaturfehler T beträgt max. ± 0.04 K und kann somit vernachlässigt werden.

Ad3) Das Ampullenvolumen V wurde nach Beendigung des Versuches durch Auslitern mit Wasser bestimmt. Germaniumscheiben wurden hierzu durch Quarzscheiben ersetzt und ohne Zwischenräume in die Ampulle gelegt. Aufgrund der ungeraden Bruchkanten der

aufgeschnittenen Ampullen und der Unvermeidbarkeit des Einschlusses kleinerer Luftblasen zwischen Quarzteilen, bzw. des Verbleibens von Wasserresten in der Ampulle beim Ausgießen in den Meßzylinder kann das Volumen nur auf ± 1 ml genau bestimmt werden.

Ad4) Einwaagen wurden mit einer Satorius 1801-Waage durchgeführt. Die Genauigkeit beträgt ± 0.1 mg.

Ad5) Die Größe der Fehler der errechneten thermodynamischen Daten wird der Standardabweichung der Literaturdaten von den errechneten Ausgleichswerten gleichgesetzt (s. Kap.3). Die mit Abstand unsichersten Werte sind demnach die Enthalpien der Germaniummono- und dichalkogenide. Zur Abschätzung des Einflusses solcher Ungenauigkeiten auf die Druckberechnung wurden EQUICA-Berechnungen mit veränderten Enthalpiewerten für diese Verbindungen (ΔH + Standardabweichung, ΔH - Standardabweichung) durchgeführt. Die sich ergebenden Abweichungen der molekularen Gasphasenzusammensetzungen betragen ca. 30%.

Der Gesamtfehler δQ einer zusammengesetzten Größe Q läßt sich wirkungsvoll über die Differentialgleichung (23) abschätzen⁵⁰⁾.

$$\delta Q = \frac{\partial Q}{\partial x} \delta x + \frac{\partial Q}{\partial y} \delta y + \frac{\partial Q}{\partial z} \delta z + \dots \quad (23)$$

Bei Anwendung auf die eingesetzte Druckberechnung ergibt sich unter Zugrundelegung des idealen Gasgesetzes $pV = nRT$

$$\delta p = \frac{nR}{V} \delta T + \frac{nRT}{V^2} \delta V + \frac{RT}{V} \delta n + \sum \delta p_i \quad (24)$$

p = Druck in 10^5 Pa
 n = eingesetzte Mol Chalkogen
 R = ideale Gaskonstante
 V = Ampullenvolumen
 T = mittlere Ampullentemperatur
 i = Anzahl der Spezies in der Gasphase
 PP_i = Partialdruck der i -ten Phase

Bessere Übersicht über die Meßgenauigkeit der Versuche erhält man bei Abschätzung der relativen Fehler $\delta p/p$.

$$\delta p/p = \delta T/T + \delta V/V + \delta n/n + \sum \frac{\delta PP_i}{p} \quad (25)$$

Bei Einsetzen üblicher Zahlenwerte in Gleichung (25) erhält man

$$\delta p/p = 1/1200 + 1/45 + 0.1/10 + .3 = 0.333 \quad (26)$$

Das entspricht einem sehr hohen möglichen Fehler von 33.3% der in erster Linie auf die Unsicherheit der Enthalpiewerte zurückzuführen ist. Der so bedingte systematische Fehler wirkt sich bei relativer Betrachtung des Drucks allerdings kaum aus. Der nicht-systematische Fehler beträgt für die Beispiel-Werte 3.3%. Bei sehr kleinen Chalkogenmengen vergrößert er sich durch Einwaagefehler, bei großen Transportmittelmengen wird dieser Fehler hauptsächlich durch die Volumenmeßgenauigkeit bestimmt.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß die Druckberechnung absolut gesehen nicht sehr genau relativ aber recht gut ist, während die einfache Druckabschätzung ohne Berücksichtigung der Gasphasenzusammensetzung absolut und vor allem relativ noch wesentlich schlechtere Werte liefert.

4. Experimentelles

4.1.1. Materialien

Falls nicht anders erwähnt, wurde einkristallines Germanium der Fa. Hoboken (Brüssel) verwendet (42,5 Ohmcm, p-Typ). Die eingesetzten Chalkogene wiesen folgende Reinheiten auf:

Schwefel	99,999 %, Fluka
Selen	99,999 %, Balzers
Tellur	99,9999 %, Cominco.
Jod	99,998 %, Koch-Light

Das verwendete Quarz "Herasil" stammt von Heraeus, sämtliche verwendete Säuren waren vom Reinheitsgrad "suprapur" (Merck).

4.1.2. Versuchsablauf

Die Germaniumscheiben wurden in einer Stärke von 500 bzw. 1000 μm mittels Innenlochsägen aus den 3 cm im Durchmesser messenden Germaniumeinkristallen geschnitten, leicht geläppt, einseitig poliert und mit HF gereinigt. Die Rückseiten wurden teilweise glanzgeätzt. Substrat- und Vorratsscheibe wurden durch einen durchbrochenen 300 - 1500 μm dicken Abstandring getrennt und auf beiden Außenseiten durch eine Quarzscheibe abgedeckt in die Ampulle eingeführt. Ein Quarzrohr über der Transporteinheit verhinderte ein Verrutschen. An die Ampulle wurde eine Kappe angeschmolzen, die über ein Verbindungsrohr anschließend mit einer Vakuumerzeugungseinheit verbunden wurde. Dieses Anschlußrohr enthielt ein Reservoir, in dem das Transportmittel während der folgenden Ausheizphase der Ampulle (1170K, 10^{-6} hPa) kühl gelagert werden konnte. Nach der mehrere Stunden dauernden Ausheizoperation zur Oberflächenreinigung und

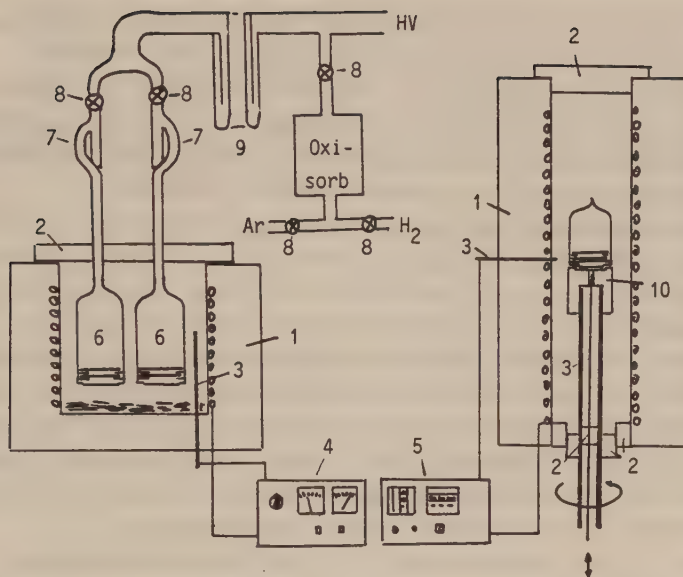


Abb. 10: Versuchsaufbau zur Ausheizung von vier Ampullen (links) und für den Transport bzw. die Diffusion (rechts).
 1) Widerstandsbeheizter Röhrenofen, 2) Abdeckung bzw. Isolierung, 3) Pt-Pt/Rh-Thermoelement, 4) Elektronische Temperaturregelung, 5) Programmierbare Temperaturregelung "Eurotherm", Notabschaltautomatik und Motorsteuerung, 6) Ampulle mit Transporteinheit, 7) Reservoir für Transportmittel, 8) fettfreie HV-Hähne, 9) Kühlfalle, 10) Ampullenträger.

Beseitigung der Oxidhaut von der Germaniumoberfläche wurde das Verbindungsrohr zwischen Ampulle und Vakuumanlage abgeschmolzen oder mittels Hahn geschlossen und abgetrennt.

Nach Abkühlung wurde das als Transportmittel dienende Chalkogen durch Drehung aus dem Reservoir im Verbindungsrohr in die Ampulle überführt. Das Verbindungsrohr wurde möglichst knapp bei der Ampulle abgeschmolzen.

Zur Durchführung des Transports wird die außen nochmals abgeätzte Ampulle mit einer mechanischen Vorrichtung in einen senkrecht stehenden, oben geschlossenen Röhrenofen eingeführt. Die Halterung ist drehbar und exakt axial im Ofen angeordnet. Für ein gleichmäßiges Aufwachsen der Epitaxieschicht ist die exakte Lage innerhalb des Ofens sehr wichtig. Die Scheiben werden so nah an das Temperaturmaximum innerhalb des Ofens herangefahren, daß sie sich in einem Temperaturgradienten von einigen 10^{-1} K/cm befinden. Um die Gleichmäßigkeit der Epitaxieschicht zu erhöhen, rotiert die Ampulle langsam.

Zur Herstellung einer sehr sauberen Oberfläche hat sich die sogenannte Gasphasenätzung^{8, 9)} gut bewährt. Hierzu wird ein im Vergleich zum Transport negativer Temperaturgradient eingestellt, der zunächst einen Transport von der Substrat- auf die Vorratsscheibe bewirkt. Erst anschließend wird die Ampulle so positioniert, daß der Transport in der geplanten Richtung stattfinden kann.

Abb. 11 zeigt eine epitaxierte und eine Vorratsscheibe nach dem Transport.

4.2. Scheibenvorbereitung

4.2.1. Läppen

Wie sich bei den Scheibentransportversuchen herausstellte, ist für eine gute, gleichmäßige Aufwachsung von Germanium eine möglichst glatte Substratscheibe und eine relativ glatte abzutragende Scheibe erforderlich.

Die frisch gesägten Scheiben haben eine poröse Oberfläche mit einem Porendurchmesser von ca. 10 μm und weisen bogenförmige, ca. 10 - 15 μm tiefe Kratzer von der Innenlochsäge auf, d.h. nach Abtrag einer 15 μm starken Schicht durch Läppen mit SiC waren optisch keine Kratzer mehr zu erkennen. Meek und Huffstutler ermittelten durch wiederholtes Polieren und Ätzen eine Beschädigung mittels Innenlochsäge gesägter Germaniumscheiben bis in eine Tiefe von $25 \pm 5 \mu\text{m}$ ⁵¹⁾. Durch Leitfähigkeitsmessungen an einem 11°-Schrägschliff durch eine Substrat/Epitaxieschicht-Germaniumscheibe mit unbehandelter

Rückseite konnten Störungen bis zu einer Tiefe von 35 μm festgestellt werden. Beim Lappen mit SiC (Korngröße 30 μm) tritt lt. Faust eine Beschädigung der Oberflächenstruktur bis in 20 μm Tiefe auf 52). Durch Übergang zu kleineren Korngrößen läßt sich die Oberfläche weiter verbessern. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Korngrößen von 13 μm bis 1 μm eingesetzt.

4.2.2. Politurätzen

Zur Herstellung von glatten Vorratsscheibenoberflächen und zur Probenpräparation für optische Messungen (z.B. IR, Lumineszenz) ist es notwendig, vorgeläppte Proben glanzzuätzen.

Einen guten Überblick über diverse Politur- und Strukturätzen gibt Bogenschütz 53). Prinzipiell bieten sich 4 Gruppen von Ätzlösungen für Politurätzen an, die stets ein Oxidationsmittel (z.B. HNO_3 , H_2O_2) und eine komplexierende Komponente (z.B. HF, organische Komplexbildner) enthalten.

Die bei Silicium vielverwendeten $\text{HF-HNO}_3\text{-H}_2\text{O-(CH}_3\text{CO}_2\text{H)}$ -Lösungen, die von Schwartz und Robbins ausführlich untersucht wurden 54-57), wirken auch bei Germanium; der Ätzangriff erfolgt allerdings aufgrund der niedrigeren Reaktionsenthalpie bei Ätzung von Germanium deutlich langsamer als bei Siliciumätzung 58). Die Bruttoreaktion für die Oxidation ist in Gleichung (27) wiedergegeben. Die Oxidation von Germanium bzw. Silicium mit HNO_3 , bei der neben NO auch NO_2 gebildet wird, erfolgt langsamer als die Oxidation mit NO_2 unter Bildung von NO.



Das gebildete Oxid kann durch HF gemäß Gleichung (28) gelöst werden. Eigene Versuche mit solchen Ätzmischungen (z.B. CP6-Ätze 59)) führten zur Ausbildung von sogenannter Kopfsteinpflaster- oder Oran-

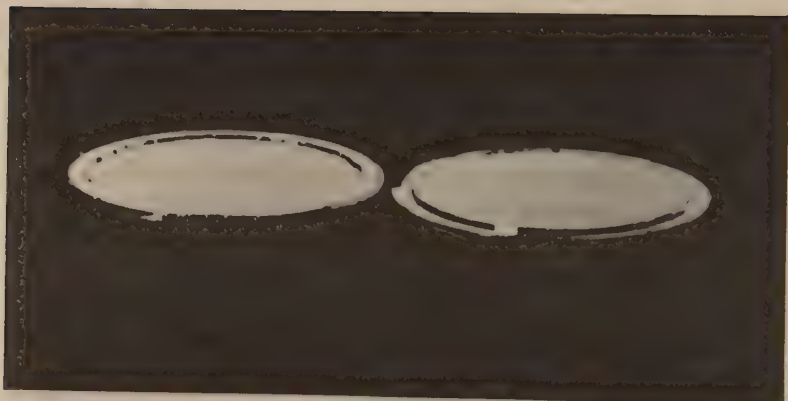


Abb. 11: Epitaxierte und Vorratsscheibe nach dem Transport. Der Durchmesser der Germaniumscheiben beträgt 30 mm.

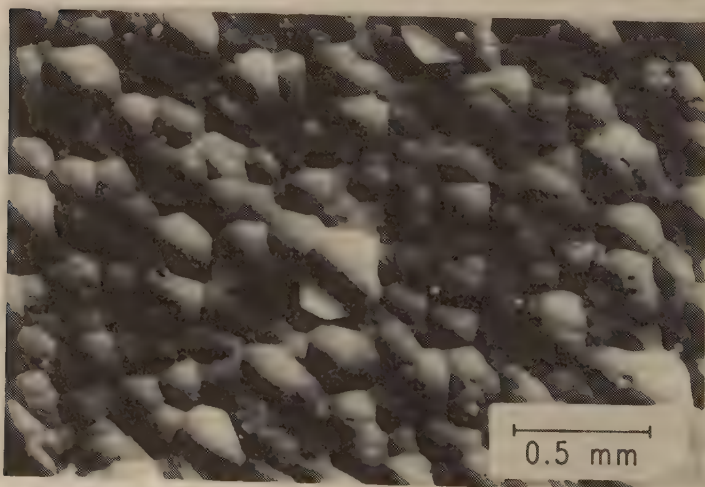


Abb. 12: Kopfsteinpflaster- bzw. Orangenhautstruktur auf einer (111)-orientierten, CP6-geätzten Germaniumscheibe.

genhautstruktur (Abb.12). Durch Temperaturerhöhung läßt sich die Ätzrate erhöhen, was zu einem weniger selektiven Ätzangriff und somit zu glatten Oberflächen führt. Der Zusatz geringer Mengen Brom (CP4-Ätze ⁶⁰), CPD2-Ätze ⁶¹) oder Jod (Jod-Ätzlösung A ⁶²) erwies sich als sehr günstig. Entsprechende Lösungen wurden meist eingesetzt.

Ersetzt man das Oxidationsmittel HNO_3 durch H_2O_2 , so erhält man zwar ein für Silicium ungeeignetes, ein für Germaniumätzungen aber brauchbares Ätzmittel. B. Schwartz ⁶³) vergleicht diese Gruppe von Ätzlösungen mit ersterer und kommt zu dem Schluß, daß dabei geringere Induktionsperioden bei gleicher Ätzrate auftreten. Es wurde aufgezeigt, daß sich bei der Ätzreaktion u.a. bivalentes GeF_2 bildet. Versuche mit der X1114-Ätze ⁶⁴) ergaben aber auch Ausbildung von Kopfsteinpflasterstrukturen.

Alkalische NaOCl - bzw. H_2O_2 -Lösungen sind ebenfalls für Germaniumpolituren geeignete Beizen. Auch hier sind bei normaler Anwendung Kopfsteinpflastereffekte zu beobachten ⁶⁵); die Lösung ist aber gut geeignet für chemisch-mechanische Politurätzungen ⁶⁶) (s.u.).

Schließlich gibt es die Möglichkeit, insbesondere Ätzmischungen der ersten und zweiten Gruppe durch Zusätze von Schwermetallen abzuändern. Durch Zusätze von definierten Mengen Silbernitrat lassen sich so Ätzlösungen zwischen "polierend" und "strukturätzend" einstellen ⁶⁷). Eine wichtige Rolle in Bezug auf die Gleichmäßigkeit der Scheibenoberflächen spielt auch die Lage bzw. Halterung der Scheiben in der Ätzlösung und die Rührung. Bei ungünstiger Anordnung bilden sich Strömungsrillen aus. Bei siedenden Lösungen schwimmen die Germaniumscheiben von Dampfblasen getragen auf, wodurch eine an der Scheibenunterseite höherwertige Oberfläche entsteht als an der Oberseite. Bei nichtsiedenden Lösungen wird die Scheibenunterseite dagegen schlecht bis gar nicht (meist lokal beschränkt) geätzt und die Scheibenoberseite ist qualitativ besser.

Bei Ätzung von Germaniumscheiben im Ultraschallbad ergaben sich ungewöhnlich starke Facettenmuster.

4.2.3. Chemo-mechanische Politur

Da Glanzätzungen nur schwach gewellte, glatte Oberflächen ergaben, wurde zum Einsatz polierter Scheiben übergegangen, die bei Si wesentlich bessere Voraussetzungen für die Epitaxie bieten ⁶⁸⁾. Da Politur mit aggressiven Lösungen wie HF/HNO₃-Mischungen ^{67,69,70)} aus technischen Gründen nicht möglich war, wurden die Scheiben nach einminütigem Lappen 4,5 h mit Ludox/Bleichlauge ^{66,71)} und SUBA IV-Poliertüchern (Rodel Prod., Scottsdale Arizona), einem mit Polyurethan impregnierten Polyestertuch poliert. Politur mit alkalischen Suspensionen von hochdisperser Kieselsäure wie "Ludox" (Du Pont) oder "Syton" (Monsanto) ^{72,73)} allein führten nur zu einem äußerst geringen Abtrag. Durch Vorätzen der Scheiben z.B. mit CPD2 ⁶¹⁾ läßt sich die Politurzeit zwar deutlich verkürzen, da hierbei aber der Abtrag der einzelnen Scheiben unterschiedlich stark ist, womit ungünstige Voraussetzungen für die gleichzeitige Politur mehrere Scheiben geschaffen werden, lohnt sich die Vorätzung nur bei Einzelpolituren. Die Oberflächenqualität konnte durch die Politur stark verbessert werden. Der Gesamtabtrag betrug ca. 80 µm. Bei ersten Exemplaren noch vorhandene, unter der Haze-Lampe sichtbare Kratzer ließen sich durch Polieren im Reinraum vermeiden. Zur Reinigung nach der Politur wurden die Scheiben ebenfalls unter Reinraumbedingungen in Flußsäure gebürstet.

Für einige Versuche mußten bereits einseitig polierte Germaniumscheiben auch auf der Rückseite poliert werden. Dies wurde entweder auf der Poliermaschine mit Diamantspray durchgeführt (langwierig) oder bei nicht so hohen Anforderungen an die Rückseitenoberfläche durch Glanzätzung. Die polierte Vorderseite wurde hierbei durch eine aufgeklebte Quarzscheibe geschützt.

4.2.4. Endreinigung der Germaniumscheiben und der Ampullenteile vor dem Einbau

Zur Beseitigung von Germaniumstaub auf geläpften Scheiben erwies sich ein Ultraschallbad als gut geeignet. Vor dem Einbau in die Ampulle wurden die Scheiben in konzentrierter Salz- bzw. Flußsäure gereinigt und mit bidestilliertem Wasser gespült. Alkalisch polierte Scheiben verhalten sich hydrophil, in HCl bzw. HF gesäuberte Scheiben aber hydrophob. Wie Untersuchungen an Silicium ergaben (74-76), wird durch HF eine nahezu oxidfreie Oberfläche erzeugt, die an Luft relativ langsam oxidiert. Die Siliciumbindungen an der Oberfläche sind nach Spülung mit Wasser weitgehend mit Wasserstoff abgesättigt. Erst nach ca. 3h an Luft ist die Oberfläche mit einer monomolekularer Oxidschicht bedeckt. Da Oxide von Germaniumoberflächen ebenfalls mit HF abgelöst werden können⁵³⁾ und Germanium bei Raumtemperatur langsamer als Silicium oxidiert⁴⁵⁾ ist eine weitgehende Befreiung der Germaniumoberfläche von Oxid durch HF anzunehmen.

Sämtliche Quarzampullenteile wurden unmittelbar vor dem Zusammenbau mit 40%iger Flußsäure abgeätzt, mit bidestilliertem Wasser gewaschen und in der Wasserstoffflamme getrocknet.

4.3. Beschicken der Ampullen

4.3.1. Ampullenform und -material

Die Transportversuche fanden in Ampullen aus blasenfreiem Quarzglas ("Herasil3" von Heraeus Quarzschmelze GmbH) verschiedener Bauart statt. Für den Transport von Ge ohne Substrat wurden einfach-geschlossene Ampullen (Abb. 13a) verwendet. Da der Boden dieser Ampullen nicht eben war, waren sie nicht für Scheibenversuche geeignet. Hierfür wurden Ampullen mit verstärktem Boden mit einem diamantbesetztem Bohrer innen ausgedreht (Abb. 13b). Das Verfahren ist jedoch aufwendig und es besteht Bruchgefahr beim Ausdrehen der Ampullen.

Alternativ wurden Ampullen gemäß Abb. 13c eingesetzt. Hier wurde ein runder Boden in ein entsprechendes Quarzrohr eingesetzt und am unteren Rand verschmolzen. Der Nachteil: Beim Planschleifen des Ampullenbodens traten des öfteren Undichtigkeiten auf, die mit bloßem Auge nicht immer zu erkennen waren. Als beste Lösung erwiesen sich Ampullen gemäß Abb. 13d), bei denen ein biplanarer Boden außen auf ein Rohr aufgesetzt und durch Einlegen eines Quarzstabes gut verschmolzen wurde. Unebenheiten im Bereich der inneren Kante wurden durch Ausdrehen mit einem diamantbesetzten Bohrer entfernt. Zur Erhöhung der Verrutschfestigkeit auf dem Probenhalter wurden teilweise die Böden zusätzlich profiliert (Abb. 13e). Das Ampullenmaterial Quarz ist zwar für Siliciumtransportversuche sehr gut geeignet ^{8,9)}, für den Germaniumtransport aber nicht unproblematisch. So konnte im Falle sehr schnellen Transports von Germanium mit Tellur auf (100)-orientiertes Substrat beobachtet werden, daß sich die abgeschiedene Epitaxieschicht nach dem Transport von seinem Substrat leicht löste. Die Beschaffenheit der Substratoberfläche nach solchen Epitaxieschichtablösungen wurde mit SIMS untersucht und dabei eine deutliche Si-Konzentration auf der Oberfläche festgestellt (s. Kap. 5.3.5).

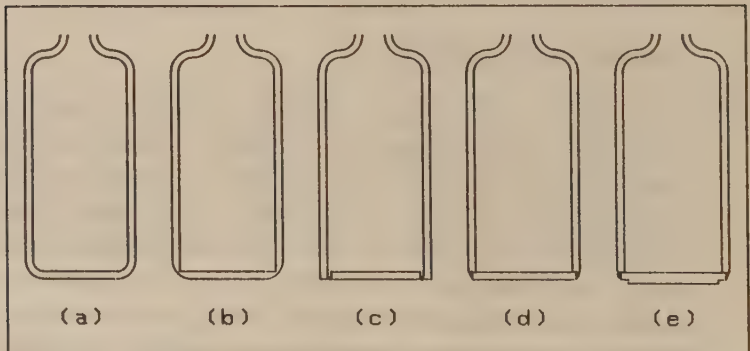


Abb. 13: Ampullenformen für den Germaniumtransport.

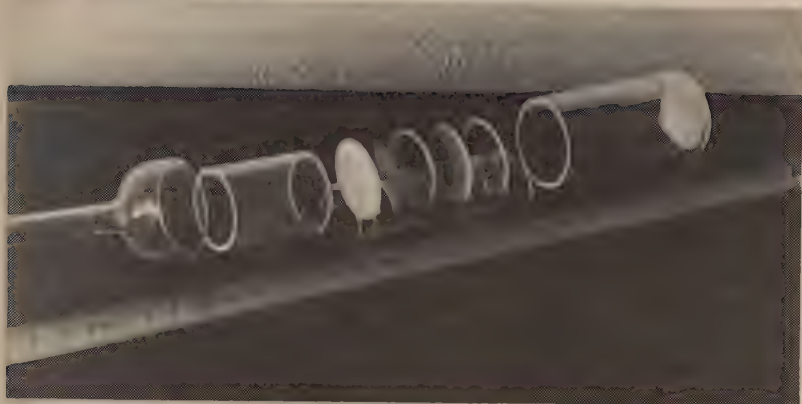


Abb. 14: Quarzanfalle für Transportversuche



Abb. 15: Röhrenöfen zum Transport von Germanium in geschlossenen Ampullen.

4.3.2. Anordnung der Germanium-Scheiben in der Ampulle

Die Ampullen besitzen einen innen ausgedrehten und daher planen Boden. Um thermische Einflüsse des dicken Ampullenbodens auf die Germaniumscheiben gering zu halten, wurden diese aber nicht direkt auf den Ampullenboden gelegt. Als Abstandstück wurde normalerweise ein 1000 μm starker Quarzring verwendet, auf den eine ebenfalls 400-1000 μm starke, planparallele Quarzscheibe aufgelegt wurde. Abzutragende und Substrat-Germaniumscheiben waren ebenfalls durch einen Quarzring definierter Stärke getrennt. Um einen Abtransport von Germanium in den freien Ampullenraum zu erschweren wurde das Systems durch eine zweite Quarzscheibe abgedeckt. Um ein Umfallen der Scheiben bei der Horizontalstellung der Ampullen zum Einfüllen des Transportmittels und zum Aufsägen zu vermeiden, wurde auf die oberste Quarzscheibe ein Quarzrohrstück (30 mm Durchmesser) gesetzt, das mindestens 1 cm hoch war. Als beste Lösung erwies sich ein Rohr das bis kurz unter die Schweißnaht reicht. Läßt man die Ampulle beim Verschweißen mit ihrer Kappe an der Naht schwach einfallen, verbleiben dem Innenrohr nur wenige mm Spiel. Abb. 14 zeigt eine Ampulle mit den zur Befüllung vorgesehen Teilen.

4.4. Ausheizen der Proben

Für das Aufwachsen einer gleichmäßigen Epitaxieschicht ist eine sehr saubere Oberfläche erforderlich. Um noch vorhandenes Oxid von der Ge-Oberfläche zu entfernen, wurden die Ge-Proben vor dem Transport ausgeheizt. Bei einem Druck von 10^{-3} bis 10^{-4} Pa, der durch eine Öldiffusionspumpe aufrecht erhalten wurde und bei 1180 K wurde oberflächliches Germaniumoxid in kältere Regionen außerhalb der Transportampullen sublimiert.

Das bereits eingewogene Transportmittel befand sich währenddessen in einem Reservoir außerhalb des Ofens (Abb. 10), das teilweise mit Wärmeschutzplatten versehen war, die besonders bei Einsatz von Schwefel und Germaniumjodid als Transportmittel einen gewissen Hitzeschutz, sowohl gegen die Ofenhitze als auch gegen die Brennerflamme beim Abschmelzen des Quarzrohres oberhalb des Reservoirs boten und eine Sublimation des Transportmittels verhindern halfen.

Um den Gehalt von Sauerstoff und Stickstoff im Restgas nach Evakuierung der Ampullen auf 10^{-3} bis 10^{-4} Pa weiter abzusenken, wurden diese vor dem Ausheizen viermal mit trockenem Argon 5.0 (Linde AG) gespült und evakuiert, wodurch ein, soweit im Rahmen der Reinheit des Argons meßbarer, vollständiger Austausch der Luft gegen Edelgas gewährleistet wurde. Das Argon ist verunreinigt durch Sauerstoff (< 1 vpm), Stickstoff (< 5 vpm) und Kohlenwasserstoffe (< 5 vpm). Nach Evakuieren auf 10^{-5} mbar wiesen die Ampullen also folgende Partialdrücke auf:

$< 10^{-3}$	Pa Ar
$< 5 \cdot 10^{-9}$	Pa N
$< 10^{-9}$	Pa O
$< 5 \cdot 10^{-10}$	Pa CH.

Bei Evakuieren einer mit Ar gefüllten Ampulle läßt sich zudem mit der Öldiffusionspumpe ein etwas niedriger Druck erreichen als bei Absaugung von Luft.

Nach der mehrere Stunden dauernden Ausheizoperation zur Oberflächenreinigung und Beseitigung der Oxidhaut von der Germaniumoberfläche wurde das Verbindungsrohr zwischen Ampulle und Vakuumanlage abgeschmolzen oder mittels Hahn geschlossen und abgetrennt.

Nach Abkühlung wurde das Transportmittel durch Drehung aus dem Reservoir im Verbindungsrohr in die Ampulle überführt. Das Verbindungsrohr wurde möglichst knapp bei der Ampulle abgeschmolzen.

5. Der Transport

5.1. Die Transportöfen

Bei den verwendeten Transportöfen handelte es sich um Röhrenöfen mit 7 cm Innendurchmesser und 60 cm Gesamtlänge. Sie wurden für erste Versuche horizontal, später vertikal betrieben. Abb. 15 zeigt zwei Transportöfen mit Einfahrmechanik und Steuerelektronik.

4.5.2. Ausmessung des Ofentemperaturprofils

Für eine möglichst genaue Berechnung der physikalischen Verhältnisse in der Ampulle während des Transportes ist die Kenntnis der exakten Temperaturen des Ofens in dem Bereich, in dem sich die Ampulle befindet von entscheidender Bedeutung. Die wichtigsten, zu beachtenden Punkte sind:

- Die Messung sollte möglichst gut den Verhältnissen während des Transportes angepaßt werden.
- Die Messung sollte in thermischem Gleichgewicht stattfinden.
- Die Größe der Temperaturschwankungen ist zu bestimmen.

Ad 1) Zur möglichst versuchsnahen Ausmessung des Oberflächenprofils wurde die Messung in einer (leeren) Quarzampulle in der Höhe, in der sich normalerweise das Scheibenpaket befindet gemessen. Für Temperaturmessungen befindet sich eine Bohrung in dem Siliciumkopf der als Ampullenträger dient. Auf ihn wurde eine Quarzampulle mit einer Bohrung in der Bodenmitte aufgesetzt, so daß in der Ampulle gemessen werden konnte. Vergleichsmessungen ohne Ampulle ergaben jedoch keine meßbaren Abweichungen.

Ad 2) Die Zeit, die für die Einstellung eines thermischen Gleichgewichtes erforderlich ist, hängt vom Meßpunkt ab. In der Nähe der Ofenmitte erfolgt sie innerhalb von 20 Min. während sie 15 cm von der Ofenmitte entfernt bereits 2h beträgt. Die Kontrolle erfolgte über ein Pt-PtRh-Thermoelement und einen X-Y-Schreiber. Die beschriebene Störung des Gleichgewichtes wird lediglich durch Veränderung der Meßposition verursacht - die Regeltemperatur des Ofens bleibt dabei konstant. Eine ebenfalls durchgeführte Aufnahme des Ofenprofils durch langsames Ein- oder Ausfahren des Meßkopfes ist daher

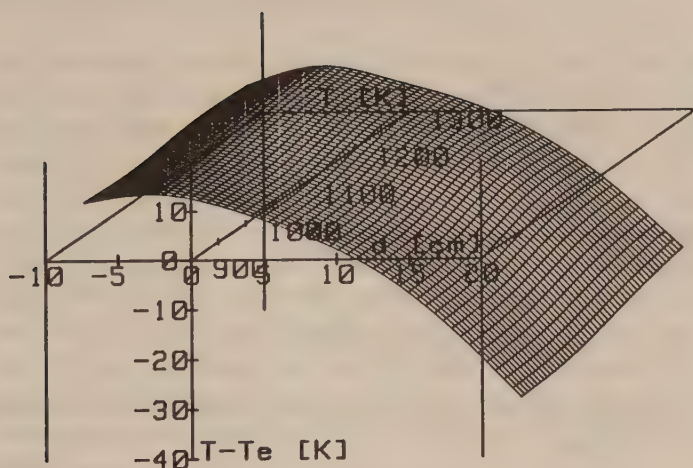


Abb. 16: Temperaturprofil eines vertikal stehenden Röhrenofens.
Dargestellt ist die Differenz zwischen gemessener
Temperatur T und eingestellter Temperatur T_e in K.

keine gute Lösung. Zur Ermittlung der Temperaturkurve wurden Gleichgewichtsmessungen bei 4 Temperaturen in 3 cm-Abständen durchgeführt und das Temperaturfeld über Splinefunktionen rechnerisch ermittelt (s. Programmbeschreibungen).

Ad 3) Verfolgung der Temperaturwerte an mehreren Meßpunkten über 20h zeigte Temperaturschwankungen von ± 0.3 K auf.

5.3. Halterung der Ampullen im Transportofen

Für eine gleichmäßig aufwachsende Epitaxieschicht ist eine exakt horizontale Lage der Scheiben erforderlich.

Für die beiden verwendeten Öfen standen unterschiedlich gute Vor-

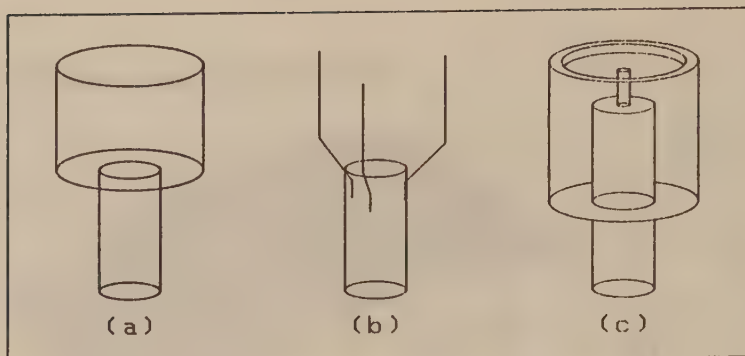


Abb.17: Diverse Ampullenhalterungen.

richtungen zum Einfahren der Ampullen in den Ofen und zum Haltern zur Verfügung.

Ofen 1 verfügte über eine exakt senkrecht ausgerichtete, über einen Elektromotor bewegbare Mechanik, deren oberstes, sich bei Betrieb in der heißen Zone befindliches Teil auswechselbar war.

Für erste Versuche wurde ein topfförmiger Quarzhalter verwendet (Abb.17, links) der allerdings keine sehr exakte horizontale Ausrichtung der Scheiben gewährleistete. Für Ampullen mit nicht-profilier-tem Boden kam dann ein Stäbchenhalter (Abb.17, Mitte) zur Anwendung. Er hatte den Vorteil, daß sich die Endfläche des Rohres sehr gut senkrecht zur Rohrachse schleifen ließ und daß die Wärmeabführung des Halters nach unten gering war. Ein Keramikrohr/Siliciumkopf-Halter (Abb.17, rechts) erforderte Ampullen mit entsprechend profiliertem Boden um ein Verrutschen der Ampullen auf dem Halter zu vermeiden. Das Kopfstück war sehr exakt gearbeitet und garantierte den richtigen Stand der Ampullen. Nachteilig war die höhere Wärmeab-leitung. Die Ampullenhalterungsführung des zweiten Ofens war wesent-lich einfacher gebaut. Anfangs wurde auch hier ein Quarzrohr mit topfförmigem Kopf von zwei Stativklammern geführt. Die exakte Ausrichtung des Rohres mußte des öfteren mit einer Wasserwaage kontrolliert bzw. korrigiert werden. Später wurde dieser Halter durch eine Stäbchenhalterung ersetzt bzw. ein einfaches Quarzrohr verwendet, auf das Ampullen mit profiliertem Boden rutschfest aufgesetzt werden konnten.

5. Kristallzüchtung durch Gasphasentransport

Die Ergebnisse des Gasphasentransportes werden folgend beschrieben. Zunächst wird die Oberflächenmorphologie der Epitaxieschichten und der abgetragenen Scheiben in Abhängigkeit von Transportmittel und Substratorientierung betrachtet. Es wurden Substrate mit (100)- und mit (111)-Orientierung eingesetzt.

Es folgt ein Kapitel, das sich speziell mit kleinen Abweichungen der Substratorientierung von der (100)- bzw. der (111)-Orientierung befaßt und die große Einflüsse solcher, geringer "Fehlorientierungen" aufzeigt. Anschließend werden die erhaltenen Kristalle in Hinsicht auf Perfektion des Kristallgitters und Homogenität der elektrischen Eigenschaften untersucht. Den Abschluß bildet die Untersuchung der Abhängigkeit der Transportrate von Versuchsparametern.

5.1. Kristallmorphologien

Nur an monokristallinen Scheiben können physikalische Messungen durchgeführt werden und auch dies meist nur dann ohne Vorbehandlung, wenn die Scheibenoberfläche relativ glatt ist. Naturgemäß ergeben sich deutliche Unterschiede zwischen (100)- und (111)-orientierten Epitaxieschichten.

Im Folgenden wird, geordnet nach dem Transportmittel eine Beschreibung der erhaltenen Epitaxieschichten in Abhängigkeit von der Substratorientierung gegeben. Auf die Oberfläche der Vorratsscheibe nach dem Transport wird ebenfalls kurz eingegangen. Die Oberfläche der abzutragenden Scheibe stellt während des Gegenverkehrs die Substratoberfläche dar. Bei ungleichmäßigem Wachstum in dieser Phase liegen nach Umkehr der Transportrichtung und zu Beginn des eigent-

lichen Transports schlechte Ausgangsbedingungen vor. Zur Darstellung der Kristallmorphologien sind zahlreiche zumeist mit dem Lichtmikroskop (LM) aufgenommene Fotografien beigelegt. Dabei ist zu bemerken, daß gut gelungene Aufwachsungen aufgrund ihrer weitgehend glatten Oberfläche nicht abbildbar sind. Die abgebildeten Fotografien stellen somit eine Auswahl interessanter, aber defekter Oberflächenstruktur dar, die zwar charakteristisch für die Ausbildung von Defektstrukturen im jeweiligen Transportsystem sind, aber nicht repräsentativ für die Gesamtheit der gewachsenen Kristalle. Abb. 18 stellt die Oberflächenrauigkeit einer gut gewachsenen Tellur-transportierten Ge-Scheibe dar. Wie zu erkennen ist, weisen die Proben meist eine geringe Keiligkeit auf, die in der Abbildung aufgrund der starken Verzerrung der Maßstäbe überdeutlich wird.

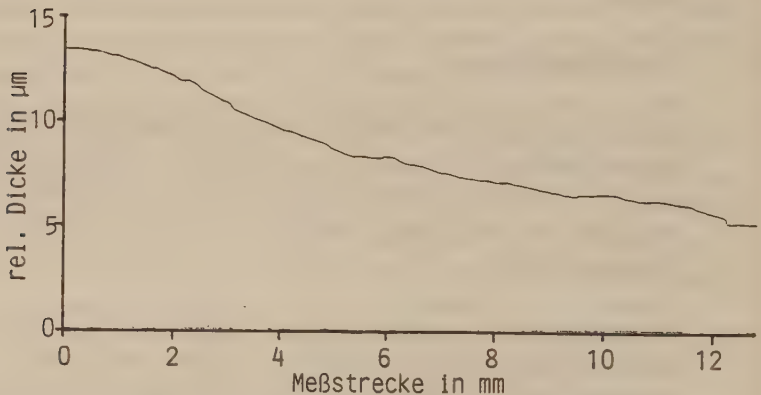


Abb. 18: Darstellung der Oberflächenrauigkeit eines Tellur-transportierten Germaniumkristalls mit Hilfe eines Perthometers.

5.1.1. Germaniumtransport mit Tellur

Wie bereits die ersten Versuche mit polykristallinem Germanium, das auf Fremdsupstrat (Quarz) transportiert wurde erkennen ließen, ist beim Transport von Germanium mit Tellur die bevorzugt ausgebildete Fläche die (100)-Ebene. Bei weiteren Versuchen mit halbleiterreinem Germanium (42.5 Ohmcm) wuchsen Kristalle mit gut ausgebildetem Habitus. Abb. 19 zeigt die Rasterelektronenmikroskopaufnahme (REM) eines bei 1173 K und einem Druck von 50 hPa durch Transport mit Tellur entstandenen Germaniumkristalls.

Bei Homoepitaxie auf (100)-orientierte, polierte Germaniumscheiben entstandene Oberflächen sind in Abb. 20 wiedergegeben. In der Regel entstand selbst bei guten Reaktionsbedingungen eine uneinheitliche Oberflächenstruktur. Neben relativ glatten Flächen, die wie Laue-Aufnahmen bewiesen parallel zur (100)-Gitterebene ausgerichtet waren und die oftmals quadratische Formen aufwiesen, existierten Bereiche mit mehr oder weniger gleichmäßiger Stufung. Bei Wachstum auf (111)-orientiertem Substrat kann es zu weniger glatt gewachsenen Oberflächen (Abb. 21) wobei die fast willkürliche Begrenzung der entstandenen Stufen hervorzuheben ist. Auch grabenförmige Vertiefungen zwischen Wachstumsstufen wurden beobachtet.

Auch bei den Vorratsscheiben ist die (100)-Orientierung günstiger. Die vergleichsweise glatt aussehenden Oberflächen wiesen flache Stufungen auf, aus denen oftmals quadratische oder rechteckige Terrassen herausragten (Abb. 22).

(111)-orientierte Flächen von Vorratsscheiben waren rauher und wiesen meist zahlreiche dreieckige (60°) Schuppen auf. Facettenflächen können auch bei (111)-orientierten Scheiben sehr glatt sein (Abb. 22).

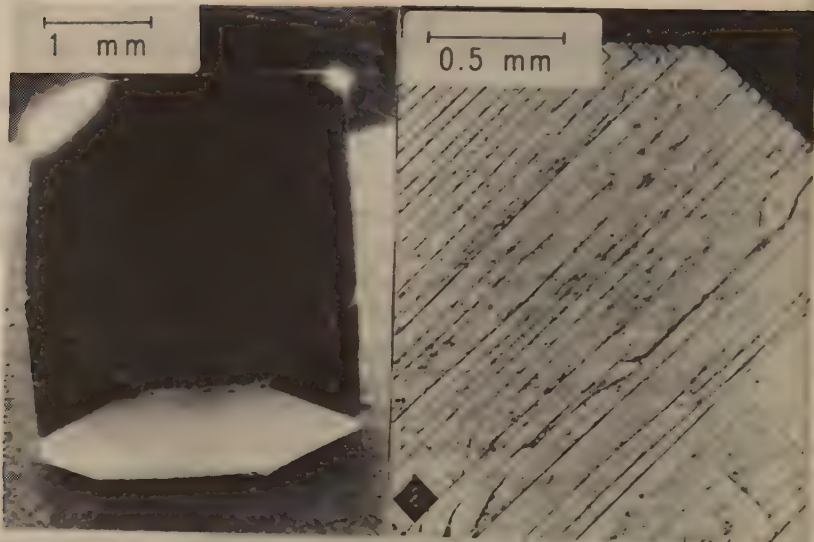


Abb. 19: Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahme eines durch Tellur-Transport gewachsenen Germanium-Kristalls (a) und Lichtmikroskop (LM)-Aufnahme dessen Oberfläche (b).

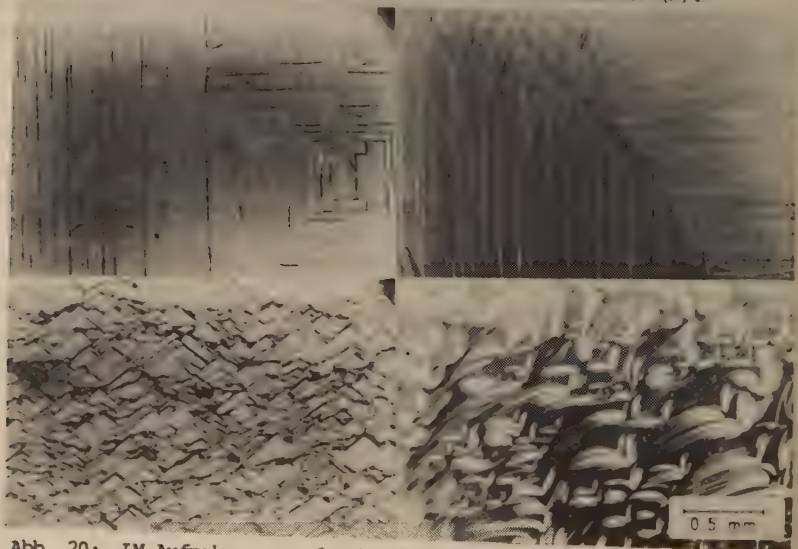


Abb. 20: LM-Aufnahmen von durch Tellur-Transport gewachsenen (100)-orientierten Ge-Epitaxieschichten.



Abb. 21: LM-Aufnahmen von durch Tellur-Transport gewachsenen, (111)-orientierten Ge-Epitaxieschichten.



Abb. 22: LM-Aufnahmen von (100)-orientierten und (111)-orientierten Vorratsscheibenoberflächen (rechts unten) nach Beendigung des Transports mit Tellur.

5.1.2. Germaniumtransport mit Selen

Wie auf Quarz aufgewachsene Kristalle zeigten, ist die (111)-orientierte Germaniumoberfläche im Ge-Se-System die stabilere. Abb. 23 zeigt einen typischen, beim Transport mit Selen gewachsenen Kristall, der die Form eines unvollständigen Oktaeders aufweist.

Die Oktaederflächen wiesen starke dreieckige Vertiefungen auf. Beim Selentransport von Germanium auf (100)-Substrat konnten keine glatten Epitaxieschichten erhalten werden. Abb. 25 zeigt entsprechende (100)-orientierte, Epitaxieschichtoberflächen. In einigen Fällen wurden sehr regelmäßige Oberflächen erhalten, die vorwiegend aus (111)-Flächen aufgebaut sind.

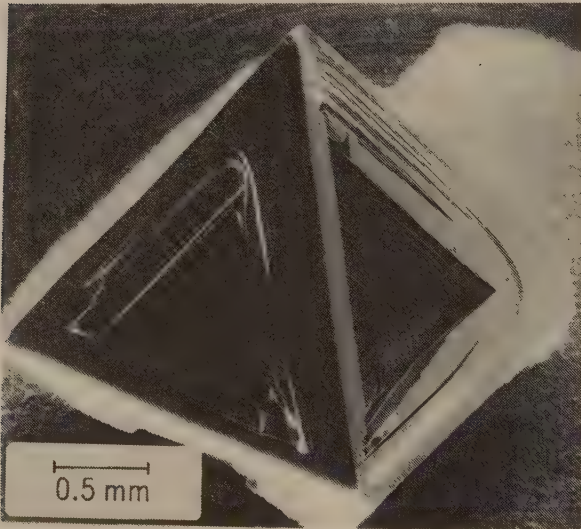


Abb. 23: REM-Aufnahme eines durch Transport mit Selen gewachsenen Germaniumoktaeders (Skelett- bzw. Hohlform).

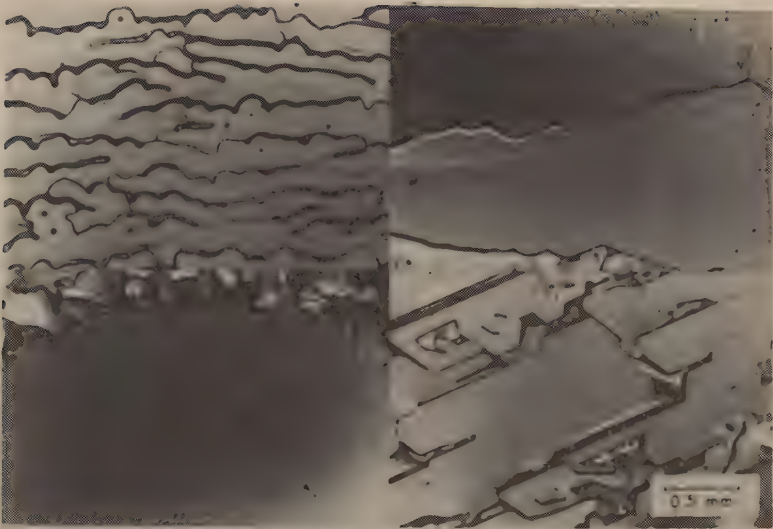


Abb. 24: LM-Aufnahmen von (111)-orientierten, durch Transport mit Selen beschickter Ge-Polymide-orienten.

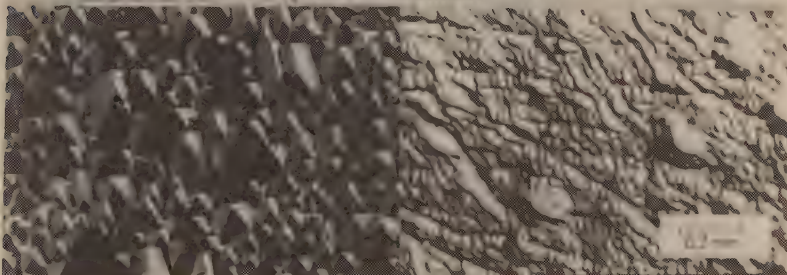


Abb. 25: HM- (links) bzw. LM-Aufnahme (rechts) von (110)-orientierte durch Transport mit Selen beschickter Epitaxialschichten.

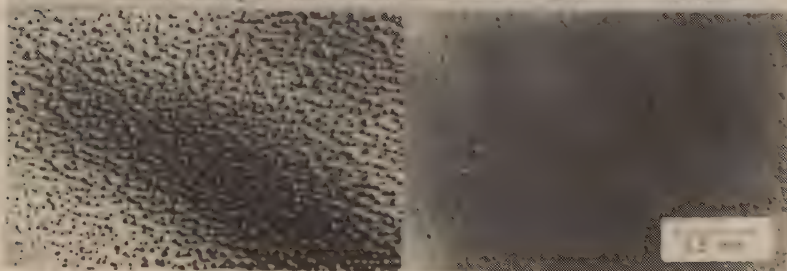


Abb. 26: LM-Aufnahmen einer durch Transport mit Selen abgetragenen (111)- (links) bzw. (100)-orientierten Vorratsscheibe rechts).

Auf (111)-orientiertem Substrat ließ sich Wachstum weitgehend ungestörter Epitaxieschichten realisieren (Abb. 24). Insbesondere mit gering fehlorientiertem Substrat konnten großflächige Facetten erhalten werden. In diesem Bereich ist das Kristallgitter kaum gestört wie Ätzversuche (s.u.) bestätigten.

Daneben bildeten sich oftmals einige mm breite und relativ hohe Stufen aus. Es ließen sich zwei Arten von Stufen unterscheiden: Stufen, deren Stirnflächen in einem stumpfen Winkel zur Oberfläche standen, ergaben deutlich geringere Störungen bzw. Gräben als solche, die einen spitzen Winkel mit der Oberfläche bildeten, d.h. "überhängend" wuchsen. Das Entstehen von Gräben zwischen den Stufen ließ sich auch durch Wahl geeigneter Transportparameter stark einschränken.

Bei den Vorratsscheiben erwiesen sich die (100)-orientierten als nicht ungünstiger als die (111)-orientierten. Wie Abb. 26 durch die Gegenüberstellung von zwei Vorratsscheiben unterschiedlicher Orientierung zeigt, wiesen erstere teilweise eine glattere Oberfläche auf.

5.1.3. Germaniumtransport mit Schwefel

Von den Chalkogenen Schwefel, Selen und Tellur war Schwefel am schlechtesten für den Transport von Germanium geeignet, da mit Schwefel die bei weitem am niedrigsten Transportraten erreicht wurden. Die Zahl der durchgeführten Experimente war aufgrund der sehr langen, erforderlichen Transportzeiten von ca. 1 Monat/ Probe nicht sehr groß.

Im Ge-S-System sind ebenfalls (111)-Flächen bevorzugt. Beim Transport von Germanium mit Schwefel wuchsen in der Ampullenspitze auf Quarz Einzelkristalle auf. Es konnten besonders schöne Exemplare von Hohlkristallen in der Form von unvollständigen Hohl-Oktaedern isoliert werden (Abb. 27).

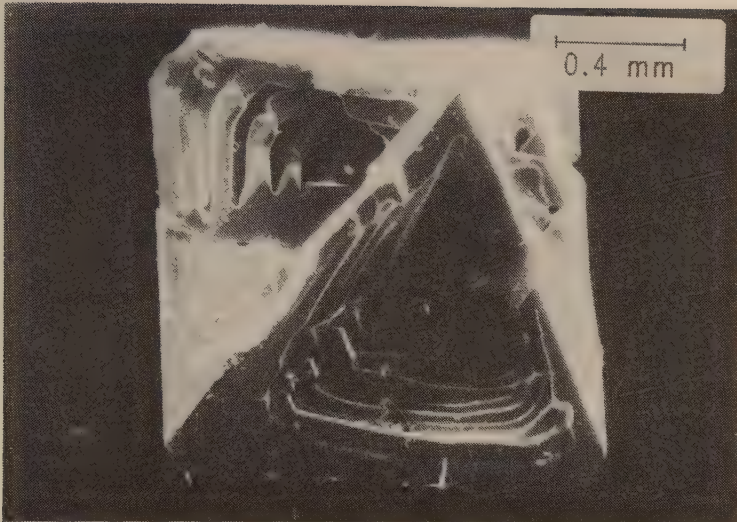


Abb. 27: Auf Quarzsubstrat gewachsene, Schwefel-dotierte Germaniumhohlkristalle.

Beim Transport auf (111)-orientiertes Germaniumsubstrat zeigten sich ähnliche Strukturen wie beim Transport mit Selen. Vorhandene "Stufen" wirken unregelmäßiger, abgerundeter und waren teilweise durch "Gräben" getrennt (Abb.28).

Bei Transport auf (100)-orientiertes Substrat wurden erwartungsgemäß keine glatten Flächen, sondern quadratische Pyramiden mit (111)-orientierten Seitenflächen erhalten (Abb. 29).

Die Vorratsscheiben waren nicht völlig glatt, aber ausreichend eben (Abb. 30).

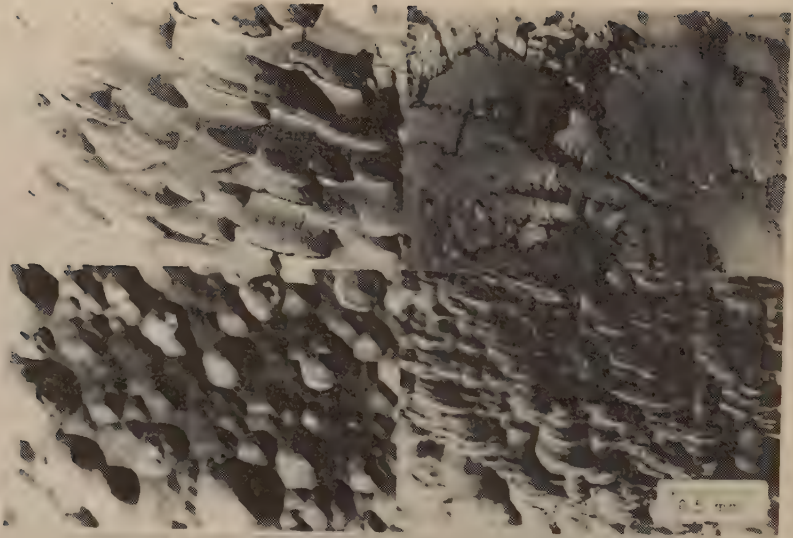


Abb. 28: LM-Aufnahmen von (111)-orientierten, durch Transport mit Schwefel gewachsenen Ge-Epitaxieschichten.

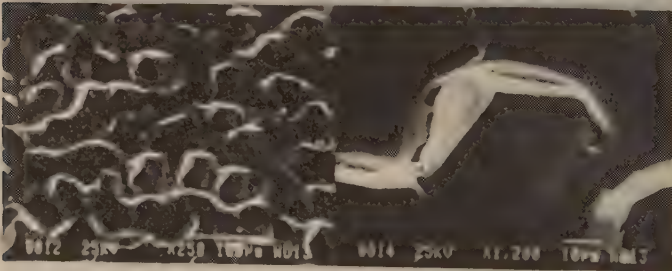


Abb. 29: REM-Aufnahmen von (100)-orientierten, durch Transport mit Schwefel gewachsenen Epitaxieschichten.

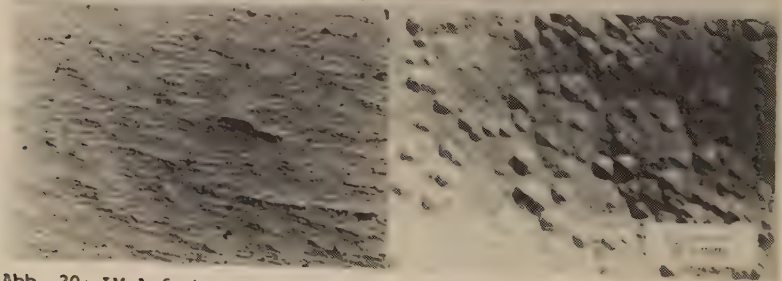


Abb. 30: LM-Aufnahmen einer durch Transport mit Schwefel abgetragenen (100)- (links) bzw. (111)-orientierten Vorratsscheibe (rechts).

5.1.4. Germaniumtransport mit zwei Chalkogenen

Es wurden alle drei Kombinationsmöglichkeiten im Transport von Germanium mit zwei Chalkogenen untersucht. Beide Chalkogene lagen stets im gleichen molaren Verhältnis vor.

Bei den Transportreaktionen, an denen Tellur als Transportmittel beteiligt war, erwiesen sich sowohl (100)- als auch (111)-orientierte Substrate als geeignet (Abb. 31). Die erhaltenen (100)-orientierten Epitaxieschichten waren weitgehend glatt und zusammenhängend. Bei mikroskopischer Betrachtung stellte man eine schwache, wellige Stufung fest. Die Welligkeit der Stufen ist, wie aus Erfahrung bei Monochalkogentransportversuchen gesagt werden kann, bedingt durch die Fehlorientierung der Scheiben in Richtung auf die nächstgelegene (211)-Ebene. Die Epitaxieschichten waren, verglichen mit solchen, die nur durch Transport mit Tellur gewachsen sind, nicht schlechter. Daneben war aber bei Transport mit Tellur und Selen oder Schwefel auch eine Stabilität der (111)-Ebene zu beobachten, die ausreicht, um (111)-orientierte Scheiben als Substrat benutzen zu können.

Die (100)-orientierten Vorratsscheibenoberflächen waren nach dem Transport etwas glatter als die (111)-orientierten.

Der Transport mit Schwefel und Selen gelang nur mit (111)-orientiertem Substrat. Es wurden sowohl an den Selen-Transport erinnernde glatte, breite Stufen als auch die beim Schwefeltransport häufig auftretenden Schuppenformen erhalten. Die Vorratsscheiben waren bei Scheiben beider Orientierung leicht wellig und wiesen kegelförmige Spitzen auf (Abb. 31).

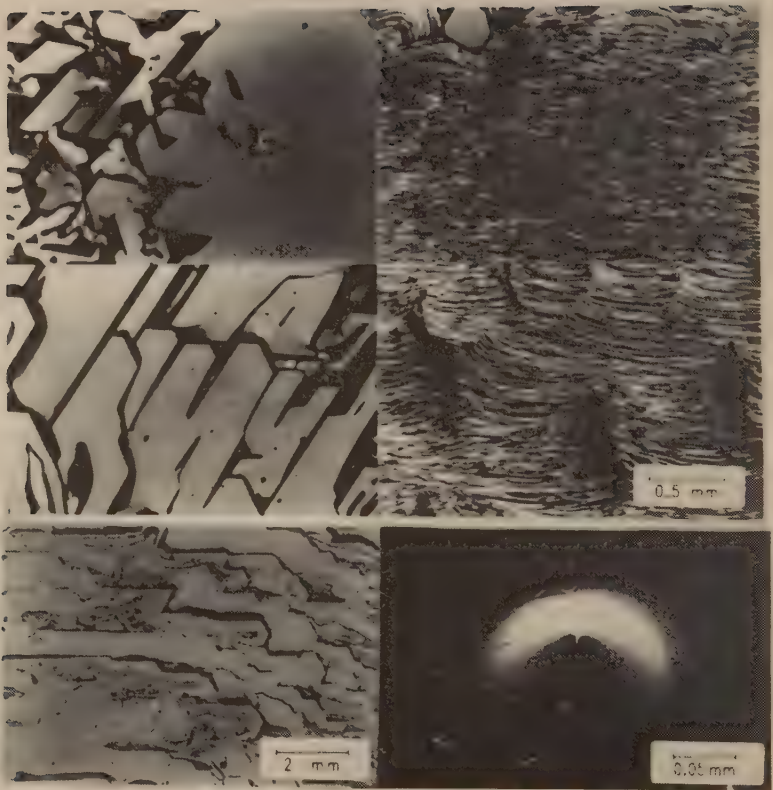


Abb. 31: (111)-orientierte Epitaxieschichten, gewachsen durch den Transport mit Tellur/Selen, Tellur/Schwefel bzw. Selen/Schwefel (links, von oben nach unten) und (100)-orientierte Epitaxieschichten, gewachsen durch den Transport von Tellur/Selen (r.o.) bzw. Tellur/Schwefel (r.m.). Die REM-Aufnahme r.u. zeigt einen Kegel auf der Oberfläche einer Vorratsscheibe nach dem Transport mit Selen/Schwefel.

5.1.5. Germaniumtransport mit Jod und Chalkogen

Speziell um den Germaniumtransport mit Schwefel zu beschleunigen, d.h. um schneller S-dotierte Kristalle zu erhalten, wurden Versuche mit Jodzusatz gefahren. Aus systematischen Gründen wurde der Transport mit Selen- und Tellur-Zusatz ebenfalls untersucht.

Als Basisversuche wurden Transportreaktionen nur mit Jod durchgeführt. Es bilden sich relativ unvollständige Kristalle mit dreieckigen (111)-orientierten Flächen, aber keine Hohlkristalle aus. Die auf (111)-Substrat erhaltenen Oberflächenstrukturen sind in Abb. 32 festgehalten.

Bei Transport mit Jod und Chalkogen auf (111)-orientiertes Substrat ließen sich bei bestimmten Reaktionsbedingungen diverse Oberflächenstrukturen erzeugen. Eine gestuft-geschuppte Oberfläche ergab sich bei Schwefelzusatz und 1300 hPa Druck, eine sehr glatt-schuppige Epitaxieschicht konnte mit Selenzusatz bei 1400 hPa Druck erreicht

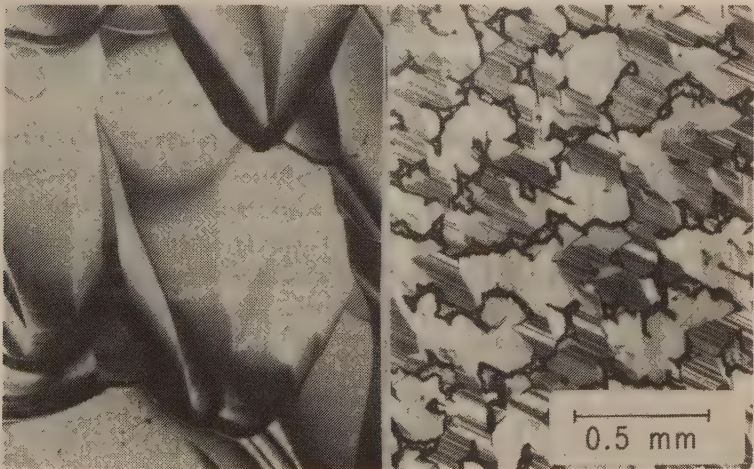


Abb. 32: Germanium-Epitaxieschicht auf (111)-orientiertem Substrat gewachsen durch Transport mit Jod.

werden, und starke Stufenbildung analog zum Selen-Transport von Germanium stellte sich bei Selen- oder Tellurzusatz über 2000 hPa Druck ein. Eine systematische Untersuchung wurde nicht durchgeführt, da die erhaltenen Proben nicht die gewünschten Eigenschaften in Bezug auf Chalkogengehalt und Jodfreiheit aufwiesen.

(100)-orientierte Substrate erwiesen sich als ungeeignet. Einzelkristalle wuchsen säulenartig und dicht nebeneinander auf.

5.1.6. Germaniumtransport mit Chalkogenen bei Wasserstoffzusatz

Wie bereits erwähnt wurde, läßt sich Germanium zwar mit Wasser, nicht aber mit Sauerstoff transportieren^{103,211-215)}. Zur Untersuchung der Auswirkungen der Anwesenheit von Wasserstoff beim Transport von Germanium mit Schwefel, Selen bzw. Tellur wurden eine Reihe von Experimenten durchgeführt.

Die zugesetzte Wasserstoffmenge entsprach in allen Versuchen der stöchiometrischen Menge, die notwendig ist, um mit dem eingesetzten Chalkogen H_2Y zu bilden. Wie thermodynamische Rechnungen ergaben (s.o.) liegen allerdings kaum Chalkogenwasserstoffe unter Reaktionsbedingungen vor. Praktisch erprobt wurde der Germaniumtransport mit Schwefelwasserstoff bereits 1969 zu Ätzzwecken³⁵⁾. Vor kurzem wurde die Adsorption von H_2S auf der Germaniumoberfläche untersucht⁷⁷⁾.

Der Transport von Germanium mit Chalkogen und Wasserstoff war im Vergleich mit dem Transport ohne Wasserstoffzusatz, entsprechend den Verhältnissen bei Argonzusatz etwas langsamer, was aber keinen entscheidenden Einfluß auf die Kristallmorphologie hatte. Die erhaltenen Epitaxieschichtoberflächen entsprachen denen, die durch reinen Chalkogentransport erhalten wurden. Auf Abbildungen wurde daher hier verzichtet.

.2.

Der Einfluß der Fehlorientierung auf das Kristallwachstum

Fehlorientierungen lassen sich am einfachsten aus Laue-Aufnahmen durch Ausmessung mit einem Wulff'schen Gitter bestimmen. In Abb. 34 sind die Laue-Aufnahmen von nicht exakt (100)-bzw. (111)-orientierten Scheiben zu sehen.

Beobachtungen an mit fehlorientierten Substraten durchgeführten Transportversuchen ergaben Hinweise auf fehlorientierungsabhängige Effekte. Es bildeten sich sogenannte Facetten aus. Dabei handelt es sich um glatte Flächen, die in einem geringen Winkel zur Substrat- und somit auch zur normalen Epitaxieschichtoberfläche bzw. zur abzutragenden Oberfläche entstehen (Abb. 33) und exakt parallel zur entsprechenden Netzebene ausgerichtet sind.

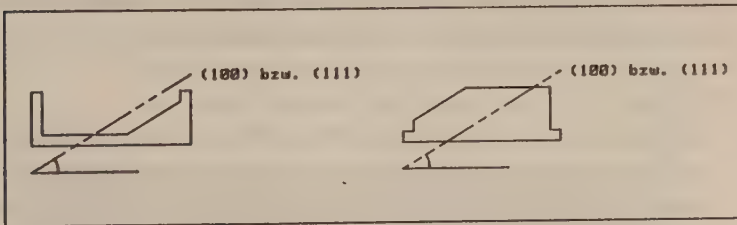


Abb. 33: Schematische Ausbildung von Facetten a) auf der Epitaxialschichtoberfläche und b) auf der Oberfläche der teilweise abgetragenen Germaniumscheiben. Zur Verdeutlichung sind die Winkel zwischen den beiden Oberflächen überproportional groß dargestellt.

Die Facettenoberflächen waren spiegelglatt, wiesen aber eine bis einige ausgeprägte quadratisch bzw. dreieckig geschachtelte Terrassen mit sehr geringen Stufenhöhen auf. Die Fläche, die parallel zur Substratoberfläche aufgewachsen war oder parallel zur Oberfläche der "Vorratsscheibe" abgetragen wurde, war dagegen wesentlich rauher und durch viele Stufen gekennzeichnet. Die Form der Stufen hing dabei von der Ausrichtung der Fehlorientierung ab. So fiel im Falle des Tellur-Transports auf (100)-orientierte Substratscheiben mit einer leichten Fehlorientierung in Richtung auf die nächste (211)-Ebene die unregelmäßige Stufenbildung (Abb. 20) auf, während bei einer Fehlorientierung in Richtung der nächsten (110)-Ebene völlig gerade Stufen entstanden.

Ähnliche Effekte wurden allerdings weniger stark ausgeprägt bei (111)-orientierten Epitaxieschichten beim Transport mit Selen, nicht aber beim Transport mit Schwefel beobachtet.

Zur näheren Untersuchung wurden Transportversuche auf sphärisch polierte Substratscheiben ($r = 0,5 \text{ m}$) durchgeführt. Die Mitte der verwendeten Ge-Scheiben war nahezu exakt orientiert, am Rand (13 mm von der Mitte entfernt) wiesen die Scheiben eine Fehlorientierung von $1,5^\circ$ auf.

Die Epitaxieschichtdicken variierten zwischen $10 \text{ }\mu\text{m}$ und $200 \text{ }\mu\text{m}$, wobei dünnere Schichten aussagekräftigere Ergebnisse lieferten, da durch schnelleres Wachstum am Rand der Scheibe mit zunehmender Schichtdicke die sphärische Form und somit die Information über die Kristalloberfläche in Abhängigkeit vom Grad der Fehlorientierung verloren gingen. Abb. 36 zeigt Epitaxieschichten, die durch Transport mit Schwefel, Selen, Tellur und Jod entstanden sind.

Bei den Transportexperimenten mit sphärisch polierten Substraten und Schwefel als Transportmedium war die ausgebildete Facette durch kleine sternförmige Erhebungen gestört, und die unregelmäßigen, keine Vorzugsrichtung aufweisenden Stufen enthielten teilweise Löcher. Auf flachen Substraten mit 1° Fehlorientierung wuchsen

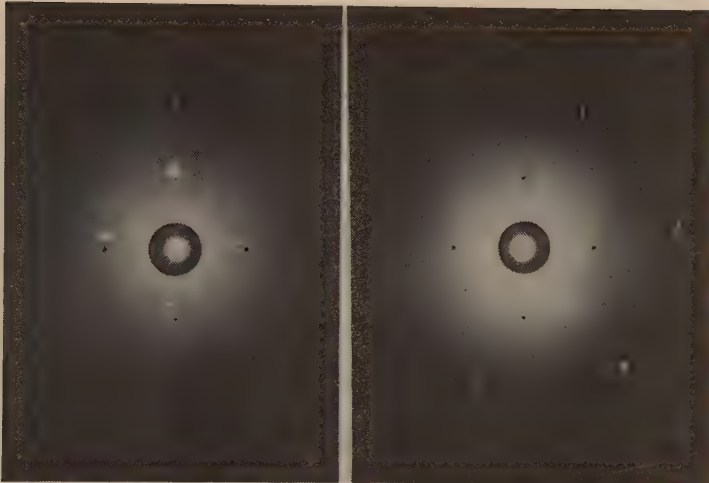


Abb. 34: Laue-Aufnahmen einer (100)-orientierten Ge-Scheibe mit Fehlorientierung von 1° in Richtung auf die nächstgelegene (211)-Ebene (a) und einer (111)-orientierten Ge-Scheibe mit einer Fehlorientierung von $1,5^\circ$ in Richtung der nächsten (211)-Ebene.

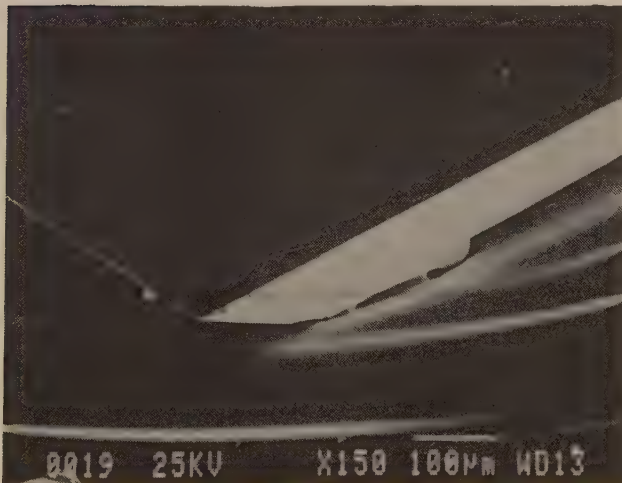


Abb. 35: Vergrößerung der Stufung eines durch Selen-Transport gewachsenen (111)-orientierten Ge-Kristalls.

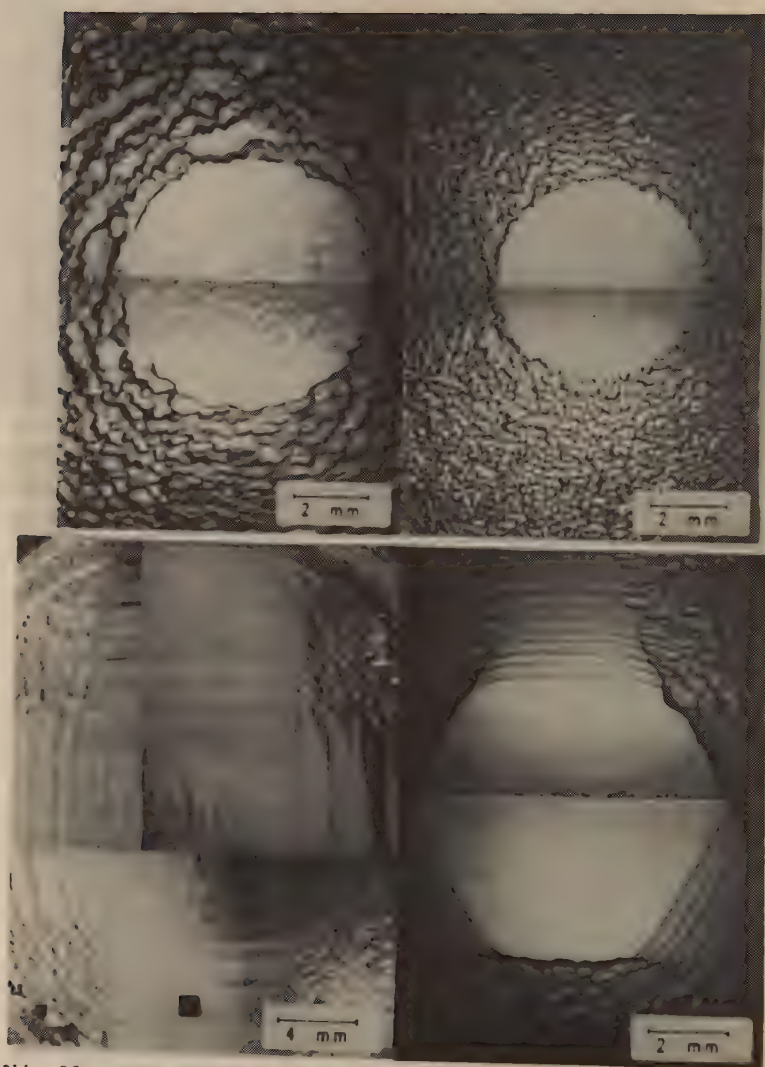


Abb. 36: Auf sphärisch polierten Substraten gewachsene Germanium-epitaxieschichten. Der Transport fand mit Schwefel (l. o.), Selen (r. o.) und Jod (r. u.) auf (111)-orientiertes und mit Tellur (l. u.) auf (100)-orientiertes Substrat statt (Hauptorientierung).

ähnlich aussehende Schichten auf. Relativ glatte Epitaxieschichten ließen sich bei sehr geringer Fehlorientierung bis ca. 0.35° (Bestimmung über Facettengröße) erhalten. Bestätigt werden konnte dies durch Transportversuche mit nahezu exakt ausgerichteten Substrat. Große Bereiche dieser Epitaxieschichten waren relativ glatt; im Randbereich wuchsen sie langsamer, was zu Stufenbildungen führte.

Experimente mit Selen und sphärischen Substraten führten zu ähnlichen Ergebnissen wie beim Schwefel-Transport. Bei Reaktionsbedingungen, unter denen mit ebenen, 1° -fehlorientierten Substraten einige mm breite, völlig ebene, teilweise 120° -Winkel einschließende Terrassen gebildet wurden (Abb. 24) konnten hier keine geraden Stufen erhalten werden. Für eine möglichst ebene Epitaxieschichtoberfläche empfiehlt sich ebenfalls eine Fehlorientierung unter 0.35° . Mit einer Substratfehlorientierung unter 0.1° wurde eine in der Mitte sehr glatte Epitaxieschicht erhalten. In den etwas langsamer gewachsenen Randbereichen traten relativ breite, sehr glatte Stufen auf, die parallel zu den Kanten eines regulären Sechsecks angeordnet waren. Da es sich um schräge Stufen unterschiedlicher Neigung handelte (Abb. 35) ist davon auszugehen, daß es sich bei den Stirnflächen um 70.53° bzw. 109.47° gegen die Oberfläche geneigte (111)-Flächen handelt.

Das Wachstum war gegenüber 1° -fehlorientierten Substraten nicht verlangsamt. Bei Fehlorientierungen $> 0.35^\circ$ ist eine Ausrichtung auf die nächste (110)- unter Ausbildung stumpfwinkliger Stufen günstig.

Die Versuche mit Tellur als Transportmittel führten zu einer sehr charakteristischen Oberfläche mit einer quadratischen Facette in der Mitte. Bei Fehlorientierung in Richtung auf die nächstgelegene (110)-Ebene bestimmten gerade Stufen das Oberflächenbild, während sich in den Bereichen dazwischen geschwungene Terrassen befanden. Dies Ergebnis bestätigt die zuvor anhand glatter Substrate erhaltenen Resultate.

Die Oberflächenmorphologie des durch Jodtransport entstandenen Kristalls (sphärisches Substrat) war ebenfalls charakteristisch. Von einer sechseckigen Facette in der Mitte der Scheibe gingen jeweils in Richtung auf die nächstgelegene (110)-Ebene sich verjüngende Gebiete gerader Stufen aus. In diesen Richtungen konnten sich Stufen mit (111)-orientierten Stirnflächen, die gegenüber der Scheibenoberfläche um $109,47^\circ$ geneigt sind, ausbilden. Um glatte Epitaxieschichten zu erhalten empfiehlt sich wiederum eine schwache Fehlorientierung bis $0,4^\circ$. Die Ausrichtung der Fehlorientierung in Richtung auf die nächste (110)-Ebene ist zu empfehlen.

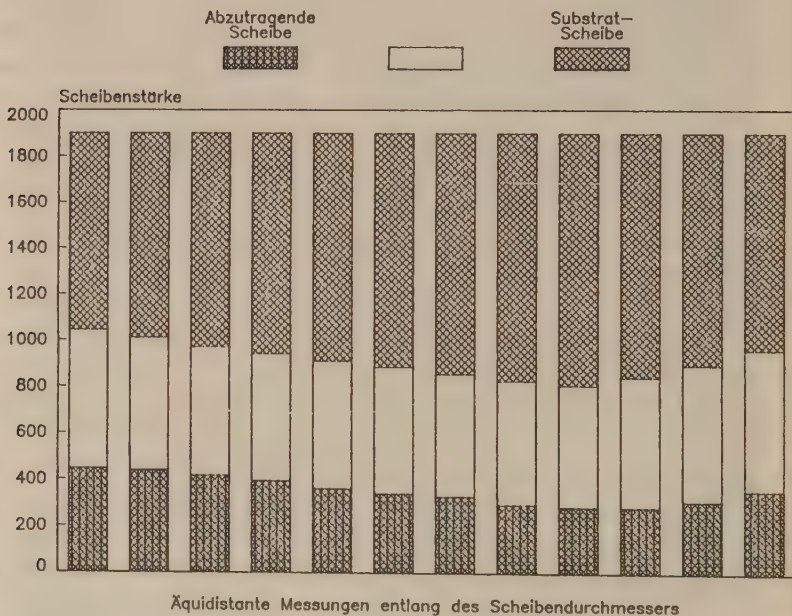


Abb. 37: Histographischer Schnitt durch Substrat- und Vorratsscheibe nach Transport mit Tellur bei fehlorientierungsmäßiger Ausrichtung der Scheiben zueinander mit einem Winkel von 180° .

Die Abhängigkeit des Facettenwachstums einer Scheibe von der Fehlorientierungsrichtung der gegenüberliegenden Scheibe und damit eventuell von deren Facettenbildung wurde in einer Versuchsserie untersucht. An mechanisch-chemisch polierten (100)-orientierten Scheiben wurde ein Flat in Richtung der röntgenographisch gemessenen Fehlorientierung eingeschliffen. Substrat und Vorratsscheibe wurden in 3 Versuchen mit Winkeln von 10° , 90° und 180° zwischen den Fehlorientierungsrichtungen der beiden Scheiben zueinander ausgerichtet und dann ein normaler Transport mit Tellur unter nahezu gleichen Bedingungen in allen 3 Fällen untersucht.

Sowohl bei einem Winkel von 10° als auch bei einem solchen von 90° wurden nur Facetten in der üblichen Größe (20 - 30 % der Scheibenfläche) festgestellt. Bei einem Winkel von 180° dagegen trat stark verstärktes Facettenwachstum auf beiden Scheiben auf. Die Facetten beanspruchten ca. 80 % der Scheibenfläche. Der histographische Querschnitt durch diese beiden Scheiben ist in Abb. 37 dargestellt.

.3. Kristallqualität

Für physikalische Messungen an den erhaltenen Proben ist es wichtig, möglichst störungsfreie, monokristalline und homogene Kristalle herstellen zu können. Dafür sind die Feststellung von Kristallbaustörungen wie z.B. Versetzungen und eine ortsaufgelöste Überprüfung des elektrischen Widerstandes sowie der Dotierung der Probe erforderlich. Ursache für schlechtes Kristallwachstum können Störungen der Substratoberfläche bzw. der Substrat-Epitaxieschicht-Grenzfläche sein, weswegen auch deren Untersuchung hier behandelt wird.

.3.1. Defektätzung

Eine geeignete Methode zur Sichtbarmachung von Versetzungen und anderen Gitterdefekten ist die Ätzung mit einer isotrop angreifenden Ätzlösung. In der Literatur existieren zahlreiche Vorschläge für die Anwendung meist metallhaltiger Ätzmischungen⁵³⁾. Da die Ätzwirkung

nicht nur vom Grundmaterial und der Orientierung der anzuätzenden Kristallflächen, sondern auch von der Dotierung des zu untersuchenden Materials abhängt, wurden zunächst Vorversuche zur Ermittlung der geeignetsten Ätzen durchgeführt. Die für den Nachweis von Versetzungen in Silicium routinemäßig eingesetzte Sirtl-Ätze ⁷⁸⁾ für (111)-orientierte Flächen und die Secco-Ätze ⁷⁹⁾ für (100)-orientierte Flächen eignen sich bedingt auch für die Ätzung von Germaniumproben - die notwendigen Ätzzeiten sind mit 30-60 Min jedoch sehr lang.

Von den für Germanium vorgeschlagenen Ätzen erwiesen sich silberhaltige Ätzen ⁸⁰⁾ und teilweise mit Germanium gesättigte Politurätzen als weniger vorteilhaft ⁵³⁾. Die besten Resultate wurden mit einer sauren, kupferhaltigen Ätze ⁸¹⁾ bei (100)-orientierten Scheiben und mit einer heißen alkalischen, Hexacyanoferrat(III) enthaltenden Lösung, der sogenannten Billig-Ätze ⁸²⁾ für den Fall (111)-orientierter Flächen erhalten. Die Zahl der gefundenen Versetzungen war bei den stichprobenartig untersuchten Scheiben relativ gering; lokal begrenzt wurden bis zu 1000 Versetzungen/cm² gefunden. Die Photographien in Abb. 38 stellen solche Bereiche dar.

Für physikalische Messungen wurden Scheiben mit geringeren Anzahl von Defekten ausgewählt.

5.3.2. Laue-Aufnahmen

Zur Kontrolle der Orientierung der Epitaxieschichten wurden Laue-Aufnahmen angefertigt. Die Röntgenreflexe ließen sich stets eindeutig den jeweiligen Hauptorientierungsrichtungen zuordnen. Polykristallines Wachstum konnte in keinem Fall festgestellt werden.

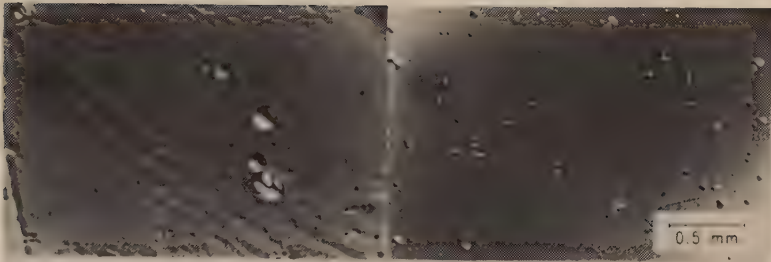


Abb. 38: Versetzungsätzgruben auf (111)-orientiertem Material, geätzt mit Billig-Ätze (rechts) und auf (100)-orientiertem Material, geätzt mit Kupferätzte (links).

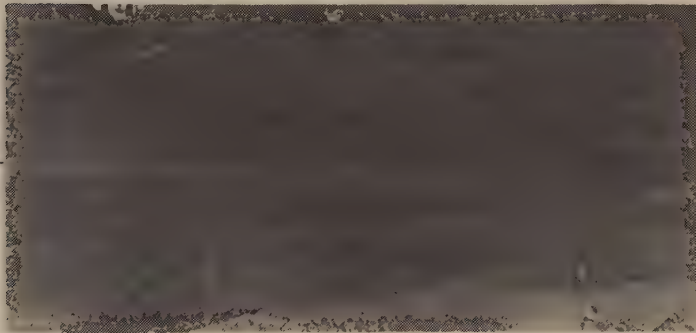


Abb. 39: IM-Aufnahme des durch Ätzung sichtbar gemachten p/n-Übergangs in einer (100)-orientierten Germaniumscheibe. Die Schliffkanten sind durch die Ätzung beschädigt. Kratzer rühren vom Polieren her.

5.3.3. Spreading-Resistance-Messungen

Spreading-Resistance-Messungen ermöglichen die Überprüfung der elektrischen Homogenität der Probe.

Spreading-Resistance-Messung⁸³⁾ ist ein Verfahren zur Bestimmung des relativen Widerstandes in Abhängigkeit von der Entfernung von

der Probenoberfläche. Zur absoluten Widerstandsmessung sind Eichungen erforderlich. Ca. $3 \times 5 \text{ mm}^2$ große Proben werden mit einem $11^\circ 32'$ -Schrägschliff versehen. Die angeschliffene Fläche wird mit Diamantpaste poliert. Im $5 \text{ }\mu\text{m}$ - bzw. $10 \text{ }\mu\text{m}$ -Abstand werden nun Zweispitzenwiderstandsmessungen mit relativ niedrigen Spannungen, speziell geformten Probenspitzen und Kontrollen durch Meßwiederholung mit umgepolter Spannung durchgeführt, um Störungen wie nichtohmsche Kontakte, elektrische Feldeffekte und lokale Probenerwärmung durch die sehr kleinen Kontakte gering zu halten ⁸³⁾. Der Meßabstand entspricht einer Tiefendifferenz von $1 \text{ }\mu\text{m}$ bzw. $2 \text{ }\mu\text{m}$.

Abb. 40 zeigt Spreading-Resistance-Profile von elektrisch homogenen aufgewachsenen Tellur-, Selen- bzw. Schwefel-dotierten Germanium-Kristallen, wie sie in den meisten der untersuchten Fällen zu beobachten waren.

Da der Widerstand der Proben auf den Plots logarithmisch dargestellt ist, entspricht eine Gerade mit einer linearen Steigung einem exponentiellen Anstieg bzw. Abfallen des Widerstandes und damit einer entsprechenden Änderung der Ladungsträgerkonzentration.

5.3.4. Substrat-Epitaxieschicht-Grenzflächen

Da das Substratmaterial schwach p-leitend war (42.5 Ohmcm), die Epitaxieschicht in der Regel aber n-dotiert, ergab sich ein p/n-Übergang und damit eine Änderung der Kristalleigenschaften an der Grenzfläche. Der Übergang zwischen dotiertem Substrat und n-dotierter Epitaxieschicht läßt sich bei Spreading-Resistance-Messungen normalerweise durch einen Peak erkennen, der durch die kompensationsbedingte schlechte Leitfähigkeit an dieser Stelle hervorgerufen wird. Da sowohl Substrat als auch Epitaxieschicht bei den hergestellten Proben vergleichsweise hochohmig waren und durch die langen Transportzeiten bei hohen Temperaturen auch Diffusion des Chalkogens von der Epitaxieschicht in das Substrat möglich war, ist dieser Peak hier kaum vorhanden. Der p/n-Übergang bzw. die Grenzfläche läßt sich aber durch die Leitfähigkeitsänderung in diesem Bereich lokalisieren (Abb. 41).

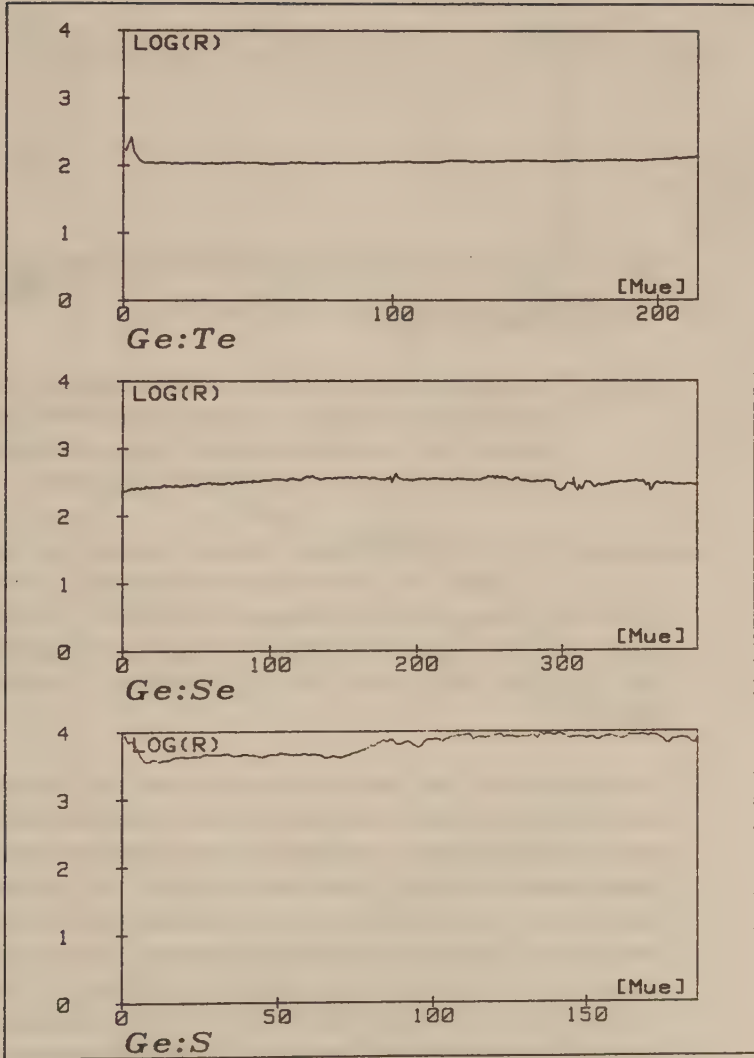


Abb. 40: Spreading-Resistance-Profile von elektrisch homogen aufgewachsenen Germanium-Epitaxieschicht, a) Tellur-dotiert, b) Selen-dotiert und c) Schwefel-dotiert.

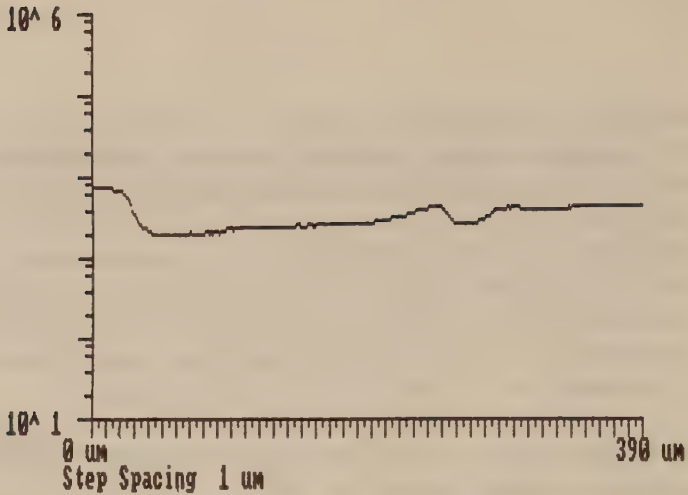


Abb. 41: Spreading-Resistance-Messung einer Te-transportierten Germaniumepitaxieschicht auf einer intrinsischen Substratscheibe. Die Grenzfläche befindet sich in 250 μm Entfernung von der Epitaxieschichtoberfläche (links).

Daneben läßt sich der p/n-Übergang chemisch sichtbar machen. Nach einem Schnitt durch eine entsprechende Probe und Politur der Schnittfläche mit Diamantpaste wurde diese mit Schliffätzte⁵³⁾ behandelt. Dabei ergibt sich durch unterschiedlich schnellen Abtrag des p- bzw. des n-dotierten Materials eine Stufung entlang des p/n-Übergangs (Abb. 39).

In einigen Fällen, bei denen der Transport sehr rasch ablief, war ein seltsames Phänomen zu beobachten: Die Epitaxieschicht ließ sich sehr leicht vom Substrat abtrennen. Um die Ursache zu ergründen, wurden secondary ion mass spectrometry- (SIMS-) Analysen von der Substratoberfläche nach Abtrennung der Epitaxieschicht gemacht. Dabei handelt es sich um ein Massenspektrometer, in dem die Atomisierung und die Ionisierung der Probe durch Beschuß mit Ionen durchgeführt wird. Vergleichsweise wurden Oberflächen von Epitaxieschichten von entsprechend behandelten Substraten sowie von Ausgangsmaterial betrachtet.

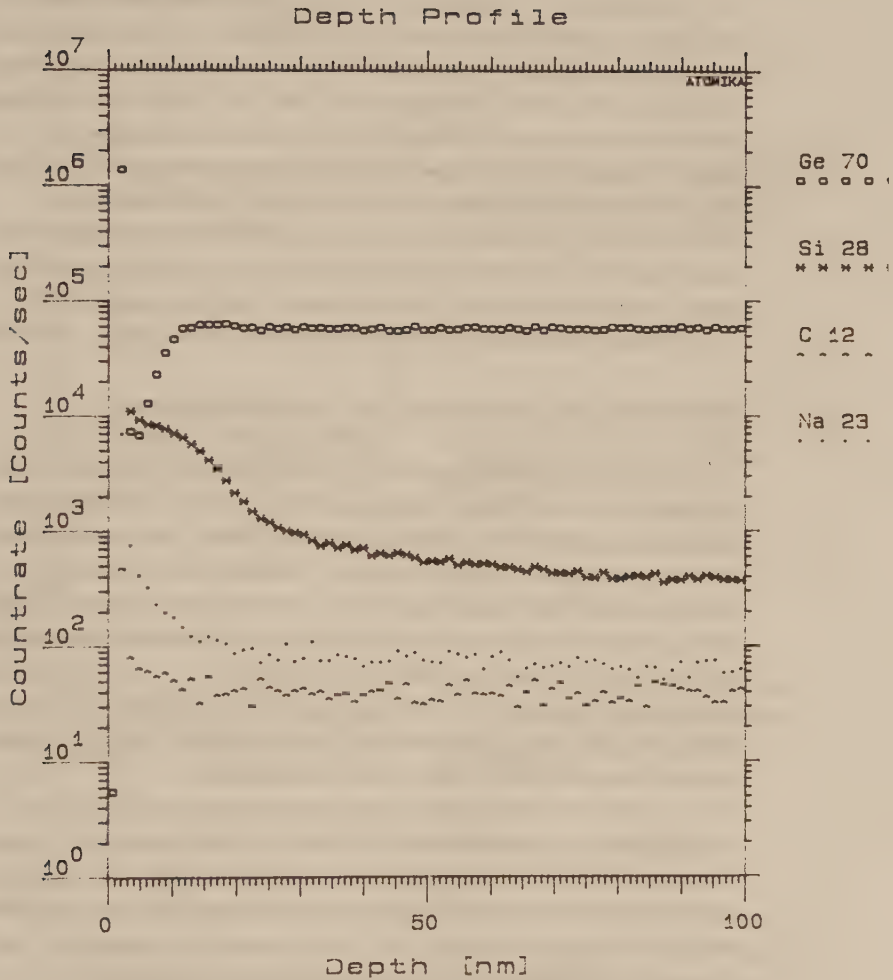


Abb. 42: Tiefenprofil der Konzentrationen einiger Elemente in Substrat von dem die Epitaxieschicht abgelöst wurde, bestimmt durch SIMS.

Als Primärionen wurden 12keV-Sauerstoffionen bei einer Stromstärke von 15nA verwendet. Eine Aussage über die Sauerstoffverteilung in der Probe ist deshalb nicht möglich. Vergleicht man die zugehörigen Massenspektren aller Proben miteinander, so fällt allein die unterschiedliche Höhe des ^{28}Si -Signals auf (Abb. 42). Substrate von denen sich die Epitaxieschicht abtrennen ließ, wiesen im Gegensatz zu anderen Proben Si-Oberflächenkonzentrationen von über 10^{19} cm^{-3} auf (Die Eichung erfolgte über die Analyse einer Si-implantierten Germaniumprobe, Eichfaktor = 3.06 E21 cm^{-3}). Bei der Vorbehandlung oder während des Transportprozesses lagen offenbar Bedingungen vor, unter denen Spuren des SiO_2 der Quarzwand reduziert wurden und anschließend wie Germanium an Transportprozessen teilnehmen konnten.

5.4. Abhängigkeit der Transportrate von Verfahrensparametern

Zur Erkennung der Abhängigkeiten der Transportrate von Verfahrensparametern wurden zunächst Versuchsreihen gefahren, bei denen alle Parameter bis auf einen konstant gehalten wurden. Die wesentlichen Verfahrensparameter sind Chalkogenart, Einfahrtiefe, Transportstrecke, Druck und Temperatur. Sowohl Substratorientierung als auch Transportrichtung spielten in Hinsicht auf die Transportgeschwindigkeit bei den durchgeführten Versuchen keine Rolle. Die Einfahrtiefe bestimmt entscheidend die Höhe des Temperaturgradienten $\Delta T / \Delta x$, der Druck wird über Chalkogeneinwaage, Ampullenvolumen und Ampullentemperatur kontrolliert (s. Kap. "Druckberechnung").

Abb. 43 gibt die Abhängigkeiten der Transportrate von den Größen Einfahrtiefe s , Scheibenabstand d , Druck p , und Temperatur T wieder. Die ausgewählten Versuchsreihen sind typisch für den Transport von Germanium mit Chalkogenen. Aufgrund der größeren Zahl von Versuchen wurden Beispiele des Selen- bzw. Tellurtransports ausgewählt. Beim Transport mit Schwefel wurden weniger Versuche durchgeführt; die Abhängigkeiten der Transportraten sind aber entsprechend.

Festzuhalten ist, daß die Transportrate mit zunehmender Einfahrtiefe d.h. mit steigendem Temperaturgradienten steigt. Die Abnahme der Transportrate mit steigendem Scheibenabstand sowie die Zunahme mit dem Druck sind offensichtlich nicht linear. Bei Temperaturen um 1100 K ist der Transport von Germanium mit Chalkogenen am schnellsten.

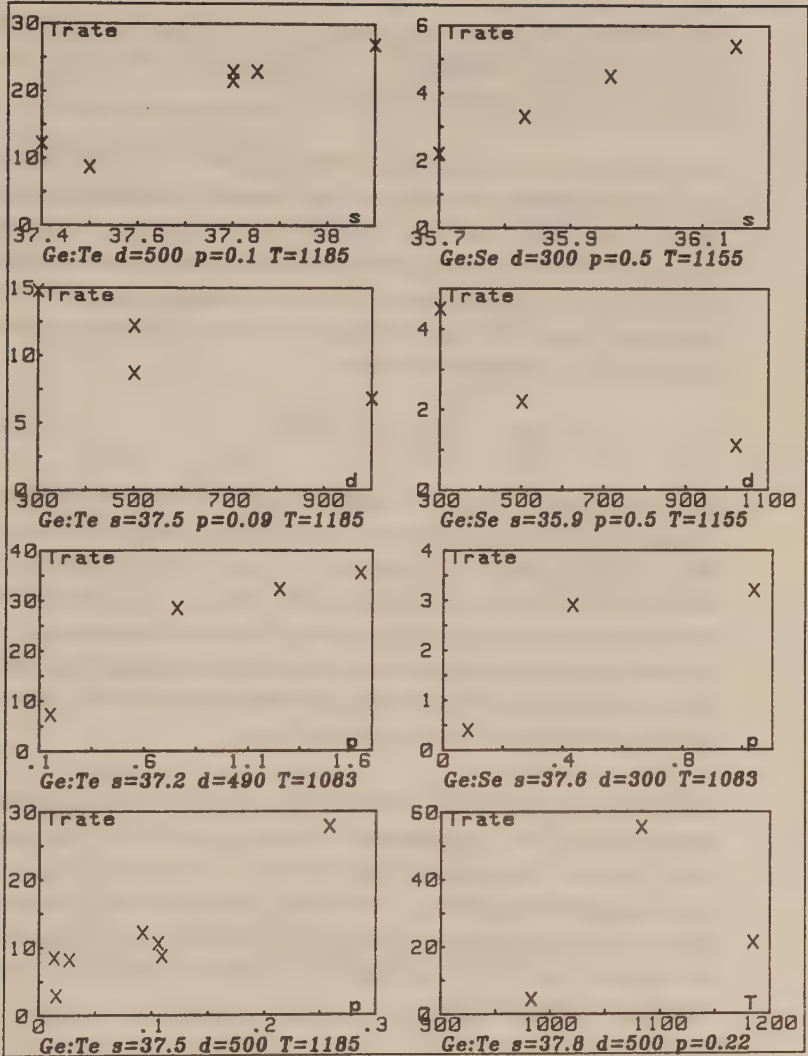


Abb. 43: Abhängigkeiten der Transportrate von einzelnen Transportparametern unter ansonsten gleichen Bedingungen. Einfahrtiefe s (in cm), Transportstrecke d (in μm), Druck p (in 10^5 Pa) und Temperatur T (in K) sind unter der jeweiligen Graphik angegeben.

Aus statistischen Gründen ist es gut, alle "gelungenen" Transportversuche gemeinsam auszuwerten. Die Transportrate wird dabei als Funktion mehrerer Parameter dargestellt.

Als Basis für die Findung einer Abhängigkeit der Transportrate von einer Parameterkombination diente die Transportgleichung von H. Schäfer¹³⁾. Wie bereits erwähnt wurde, ist die Transportrate allerdings nicht indirekt bzw. direkt proportional zum Scheibenabstand d bzw. Druck p . Es wurden Exponenten für diese Parameter eingeführt. Die geringste Streuung der Meßwerte ergab sich für die Darstellung der Transportrate in Abhängigkeit von z .

$$z = \Delta \lambda \cdot \left(\sum P(L) \right)^{0.67} / d^2 \quad (29)$$

Die günstige Auswirkung der Reduzierung der Summe der Drücke der Lösungsmittelspezies $\sum P(L)$ durch die Potenzierung mit $2/3$ könnte durch die Heterogenität der Reaktion bedingt sein. Entscheidend für die Transportrate ist offensichtlich die Zahl der Moleküle in einer Ebene und nicht die pro Volumeneinheit. Weitere Untersuchungen sind erforderlich, um die überproportionale Abhängigkeit vom Scheibenabstand zu erklären. Eine Störung des Temperaturgradienten durch die Germaniumscheiben ist nicht auszuschließen.

Schlechtere Übereinstimmung ergibt sich, falls die Transporttemperaturunterschiede der verglichenen Versuche zu groß sind. Aus diesem Grund sind nur bei gleicher Temperatur transportierte Proben in einer Graphiken dargestellt. Es besteht, wie auch Abb. 44 zu entnehmen ist keine einfache, lineare Abhängigkeit von der Temperatur, wie sie Schäfer für den Transport über größere Stecken und in hohen Temperaturgradienten fand.

Bei Vergleich der Abhängigkeiten der Transportraten mit denen beim Transport von Silicium mit Chalkogen,^{8,9,84)} stellt man ähnliche Verhältnisse fest. In beiden Fällen ist der Transport mit Tellur am schnellsten, der mit Schwefel am langsamsten. Mit steigendem Druck (bis 10^5 Pa) nimmt die Transportrate zu, bei Argonzusatz sinkt sie.

Insgesamt ist eine fehlerfreie Homoepitaxieschicht auf Silicium schneller aufwuchsbar als auf Germanium, bei dem über das beschriebene Maß hinausgehende Transportraten zu massiven Störungen der Epitaxieschicht führen.

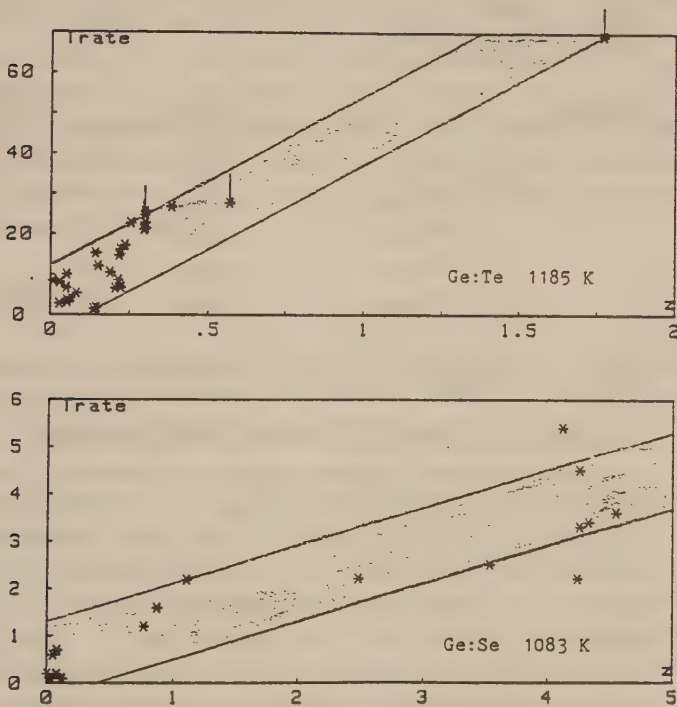


Abb. 44: Darstellung der Transportrate als Funktion von z.

6. Dotierung von Germanium über Diffusion

Bisher veröffentlichte Untersuchungen über Eigenschaften von Chalkogenen in Germanium basierten stets auf diffusionsdotiertem Material. Diffusion von Chalkogen ist einfacher zu bewerkstelligen als der hier durchgeführte Gasphasentransport. Da die Diffusionskoeffizienten der Chalkogene von Schwefel zum Tellur hin stark abnehmen (Tab. 13) können vor allem mit Tellur nur sehr dünne, dotierte Schichten erzeugt werden.

Chalkogen	Diff. koeff.	Temperatur	Literatur
S	10^{-9} cm ² /s	1193K	10
	$5 \cdot 10^{-11}$ cm ² /s	973K	14
Se	10^{-10} cm ² /s	1193K	10
	$8 \cdot 10^{-12}$ cm ² /s	1023K	17
Te	10^{-11} cm ² /s	1193K	10,23
	$3 \cdot 10^{-11}$ cm ² /s	1073K	20

Tab.13: Diffusionskoeffizienten von Chalkogenen in Germanium.

Die Diffusionsgeschwindigkeit ist stark temperaturabhängig, aber selbst kurz unterhalb des Schmelzpunktes von Germanium (1210K) diffundieren die Chalkogene so langsam, daß wochenlange Diffusionszeiten für die homogene Dotierung von 500 µm starker Schichten notwendig sind. Hinzu kommt, daß die Bildung gasförmiger Germaniumchalkogenide auch unter Diffusionsbedingungen nicht unterdrückt werden kann. Speziell bei Tellur-Dotierung kann es hier zu Problemen kommen. Durch Positionierung der Germaniumscheibe an der kühllsten Stelle der Ampulle können Transporteffekte stark eingeschränkt werden.

6.1. Experimentelles

Um Vergleiche zwischen gasphasentransportdotierten und diffusionsdotierten Proben ziehen zu können wurden einige diffundierte Kristalle hergestellt. Dazu wurde das gleiche Verfahren angewandt, wie für den Gasphasentransport. Die Scheiben wurden in Bodennähe der Ampulle auf einer Quarzscheibe gelagert und um Konvektionen zu vermeiden über einen unvollständigen 300-500 μm starken Quarzzwischenring mit einer zweiten Quarzscheibe abgedeckt. Im Transportofen wurde die Ampulle wie für einen Transport von oben nach unten positioniert, so daß sich die Germaniumscheibe in einem geringen aber definierten Temperaturgradienten (Oberseite heißer als die Rückseite) befand. Bei nicht-Abdeckung der Scheibe kommt es durch Konvektionströmungen in der Ampulle zu einem starken lateralen Transport vom Äußeren der Scheibe zur Mitte hin.

6.2. Ergebnisse

Es wurden Versuche mit Schwefel, Selen und mit Tellur durchgeführt. Die Scheiben wiesen nach dem teilweise länger als 1 Monat dauernden Diffusionsprozeß optisch nahezu unveränderte Oberflächen auf.

Kontrollierbar ist die Diffusionstiefe mit Spreading-Resistance-Messungen⁸⁵⁾. In Abb. 45a ist das Widerstandsprofil einer S-dotierten Probe dargestellt, die lediglich eine Stunde lang dem Diffusionsprozeß ausgesetzt war. Zur Festlegung der relativ kurzen Diffusionszeit war eine rasche Aufheizung und Abkühlung der Probe erforderlich. Zu beachten ist allerdings, daß die angegebenen Widerstandswerte nicht absolut sind, da die Messungen nur ohne Eichung durchgeführt werden konnten.

Der Widerstand ist normal und nicht wie üblich logarithmisch aufgetragen, um bessere Vergleiche mit rechnerisch ermittelten Konzentrationsprofilen anstellen zu können (s. u.). Das Widerstandsmaximum erklärt sich durch die Kompensation der Grunddotierung (p-Typ, 42 Ohmcm).

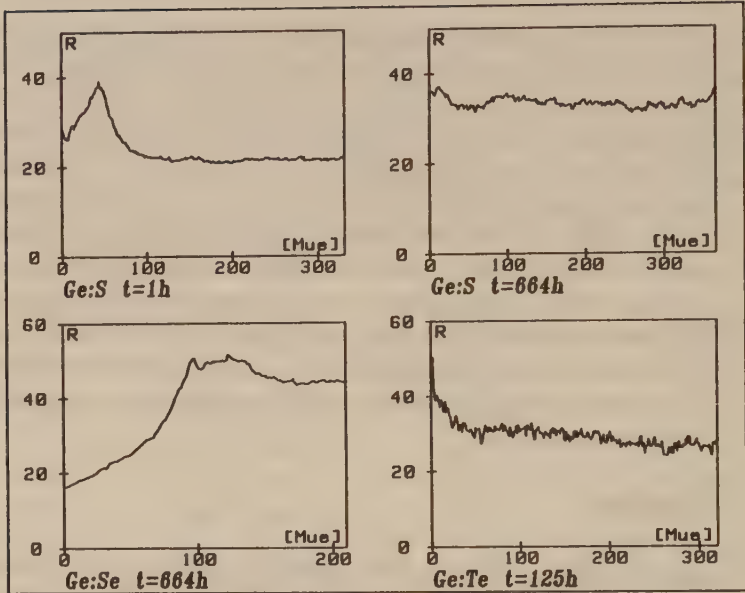


Abb. 45: Spreading-Resistance-Profile von Chalkogen-diffundierten Germaniumkristallen.

a) S, 1h b) S, 664h c) Se, 664h d) Te, 125h

Nach 664-stündiger Diffusion von Schwefel in Germanium bei 900°C liegt nahezu homogen dotiertes Material vor. Hierfür sprechen der auf Scheibenvorder- und Rückseite gleich hohe spezifische Widerstand von 3.1 Ohmcm und das durch Spreading-Resistance-Messungen erhaltene Widerstandsprofil (Abb. 45b).

Selendiffusion in Germanium erfolgt deutlich langsamer. Das nach 664-stündiger Diffusion erhaltene Widerstandsprofil (Abb. 45c) deutet auf eine noch langsamere Diffusion hin, als es dem Literatur-Diffusionskoeffizienten entspricht.

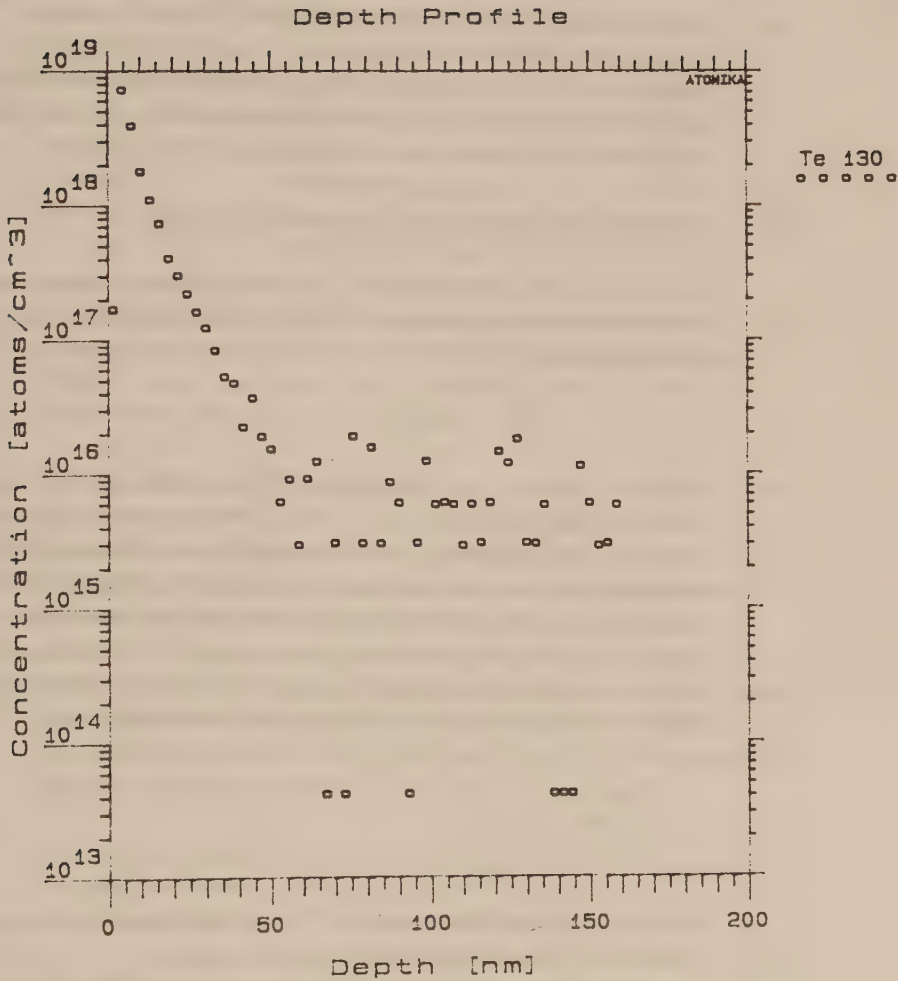


Abb. 46: Tiefenprofil-SIMS-Spektrum einer Te-diffundierten Germaniumprobe.

Die durch 125-stündige Tellur-Diffusion erhaltene Leitfähigkeitsänderung fiel sehr gering aus, wie Abb. 45d zu entnehmen ist. SIMS-Aufnahmen von der Germaniumoberfläche nach der Diffusion ergaben einen hohen Tellurgradienten in unmittelbarer Oberflächennähe (Abb. 46). Die Tellur-dotierte Schicht kann jedoch durch epitaxiales Wachstum, bedingt durch Gleichgewichtsänderungen Gasphase/Festkörper während des Abkühlprozesses entstanden sein.

6.3.

Berechnung der theoretischen Konzentrationsprofile

Zur theoretischen Betrachtung der eindimensionalen Diffusion von Chalkogenen in Germanium wurde folgender Ansatz gemacht: Laut dem 2.Fick'schen Gesetz gilt:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (30)$$

Unter der Annahme, daß die Diffusion in die Scheibe nur von einer Seite aus erfolgen kann, da alle anderen Flächen durch Quarz abgedeckt sind (darüber hinaus ist das Verhältnis von Scheibenfläche zu Scheibendicke sehr groß) und daß die Chalkogenkonzentration in dem Raum über der Scheibe in 1.Näherung durch den Chalkogeneinbau in das Germanium während des Transports nicht abnimmt, d.h. daß die Chalkogenkonzentration an der offen liegenden Scheibenseite stets konstant ist, lassen sich folgende Randbedingungen aufstellen:

$$C(x,0) = C_0 \quad (31)$$

$$C_x(0,t) = 0 \quad (32)$$

$$C(l,t) = 0 \quad (33)$$

Über eine Laplace-Transformation ⁸⁶⁾ kann für diesen Fall folgende Lösung der Differentialgleichung gefunden werden:

$$C(x,t) = C_0 + (4 C_0 / \pi) \cdot \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n / (2n-1) \exp (-(2n-1)^2 \pi^2 D t / 4l^2) \cdot \cos ((2n-1) \pi x / 2l) \quad (34)$$

$C(x,t)$	:	Konzentration an der Stelle x zur Zeit t
C_0	:	Ausgangskonzentration
D	:	Diffusionskonstante
t	:	Zeit
l	:	Stärke der Scheibe

Da bei Summierung der Summenglieder für ein definiertes $C(x,t)$ eine gegen einen Wert zwischen 0 und $-\pi/4$ konvergierende Funktion erhalten wird, ist es für eine ausreichend hohe Genauigkeit der Darstellung zulässig, lediglich über

$$n = \text{INT} (1 \cdot \sqrt{1/Dt} + 0.5) + 1 \quad (35)$$

Glieder der unendlichen Reihe zu summieren. In den Abb. 47 sind die Chalkogenverteilungen in Germanium nach den bei experimentellen Versuchen angewendeten Diffusionszeiten dargestellt.

Unter Berücksichtigung der Kompensationseffekte kann für die Chalkogen-Diffusion eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und Leitfähigkeitskurven bei Verwendung der folgenden Diffusionskoeffizienten festgestellt werden:

S : $D(1180 \text{ K})$	=	$2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$
Se: $D(1180 \text{ K})$	=	$2,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$
Te: $D(1080 \text{ K})$	=	$1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$

Das entspricht für Schwefel dem doppelten, für Selen dem 0,25-fachen und für Tellur dem 0,33-fachen des für diese Temperatur angegebenen Literaturwertes (Tab. 14).

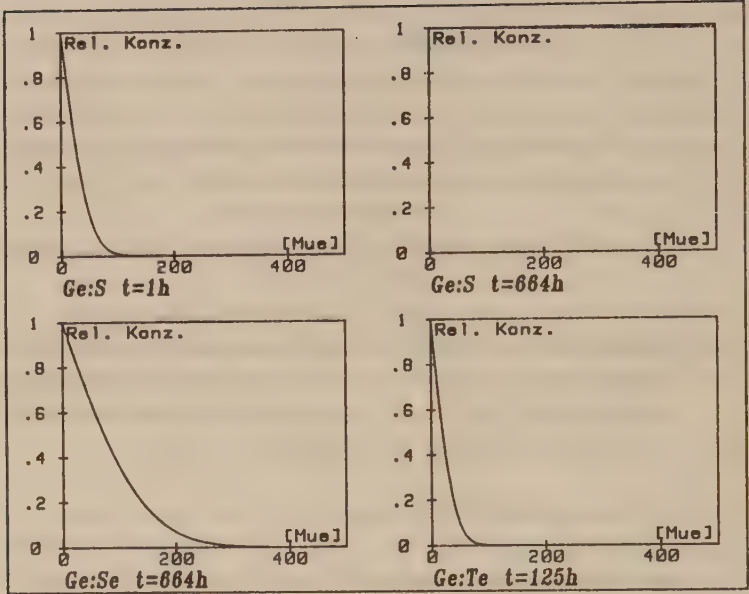


Abb. 47: Rechnerisch ermittelte Konzentrationsprofile von Chalkogenen in einer 500 μm starken Germaniumeinkristallscheibe nach Schwefeldiffusion über 1h (a) bzw. über 664h (b) bzw. nach Selendiffusion über 664h (c) und Tellurdiffusion über 125h (d).

7. Chemische und physikalische Untersuchungen der Störstellen

Über Parameteränderungen bei der durchgeführten Transportreaktion und anschließende thermische Behandlung lassen sich bestimmte elektrische Eigenschaften beeinflussen. Um die Zusammenhänge zwischen der Änderung der elektrischen Eigenschaften des Materials und der Einstellung der Transportparameter erkennen zu können, wurden zahlreiche Messungen durchgeführt. Neben der Bestimmung der Chalkogenaufnahme beim Transportprozess und Messung des Sauerstoffgehaltes der Proben wurden Leifähigkeitsmessungen und Energieniveaubestimmungen für die eingeführten Störstellen durchgeführt.

7.1. ICP-AES-Messungen

Bei der Induction Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) wird eine wässrige Lösung der zu untersuchenden Substanz in einem Plasma atomisiert. Die Lichtemission wird qualitativ und quantitativ basierend auf Standardlösungen des jeweiligen Elements ausgewertet (87-89).

Zur Vermessung muß die Probe in einer sauren, fluorfreien Lösung vorliegen. Der saure Aufschluß mit HNO_3/HF -Mischungen, Abdampfen der Säure und Aufnehmen in HCl , wie er für Silicium-Proben angewandt wird, bereitete Probleme, da sich beim Eindampfen der Aufschlußlösung aus der H_2GeF_6 -haltigen Lösung anders als beim analog ablaufenden Si-Aufschluß kaum GeF_4 verflüchtigte und teilweise die unlösliche, tetragonale Modifikation von GeO_2 entstand, wie eigene IR-Untersuchungen bewiesen (s.a. Untersuchungen über Modifikationsänderungen⁹⁰⁻⁹²) und Infrarotdaten⁹³) von GeO_2). Aufnahme des Rückstandes in NaOH und anschließendes Ansäuern erwiesen sich als vorteilhaft. Alternativ kann ein alkalischer Aufschluß mit $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ durchgeführt werden.

In allen Fällen wurde jedoch eine hohe Salzbelastung der Meßlösung erhalten, die die Messung problematisch machte. Im Vergleich mit anderen Methoden (s.u.) wurden zu hohe Meßwerte erhalten (Tellurgehalt ca. 10^{17} cm^{-3}).

7.2. MS- und NAA-Messungen

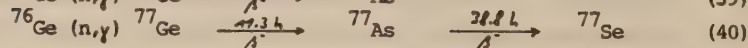
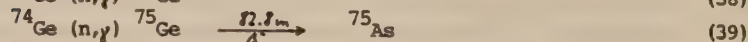
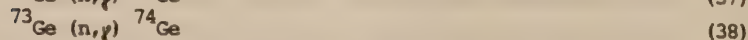
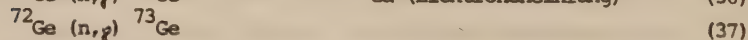
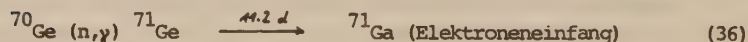
Als geeignet zur analytischen Erfassung der Chalkogene im Germanium erwiesen sich die Massenspektrometrie (MS) kombiniert mit einer abtragenden Ionisation der festen Probe in einem Plasma und die Neutronenaktivierungsanalyse NAA.

In die Ionisationskammer des hochauflösenden Massenspektrometers können sowohl Materialstäbchen als auch Scheibenbruchstücke eingesetzt werden, die durch einen Plasmastrahl abgesputtert und ionisiert werden. Es wurde ein Argon-Plasma verwendet. Durch den starken Materialabtrag während der Messung (einige 100 μm) war es möglich, halbquantitative Aussagen über das Tiefenprofil der Probenzusammensetzung zu erhalten. Im Normalfall wurden vier bis sechs Messungen nacheinander durchgeführt und die Chalkogenkonzentrationen erst bei Konstanz über mehrere Messungen dokumentiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 14 zu sehen.

Einige Proben wurden mittels Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) untersucht. Dazu wurde das Probenmaterial mit thermischen Neutronen bestrahlt.

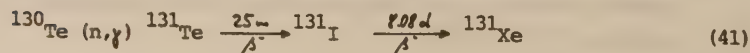
Germanium besteht aus den in Tab. 15 aufgeführten stabilen Isotopen.

Bei Neutronenbeschuß finden folgende Kernreaktionen statt:



Nach zweiwöchiger Abklingzeit ist die Probe untersuchbar.

In Zusammenhang mit dem Tellurnachweis interessiert die Reaktion von ^{130}Te (34,3%) zu ^{131}Te , das über β^- -Zerfall in ^{131}I übergeht.



Dotierung	Druck in hPa	Argondruck in hPa	untersuchtes Chalkogen	Konzentration im Bulk in ppb
S	20	-	S	10
S	1330	900	S	130
S	520	-	S	10000
S, Sb	335	-	S	25
S, Sb	460	-	S	200
S, Se	820	-	S	70
S, Te	890	450	S	100
S, I	1960	-	S	350
Se	190	-	Se	2000
Se	1940	-	Se	400
Se, Sb	80	-	Se	2000
Se, Sb	185	-	Se	1000
Se, Sb	1825	-	Se	100
S, Se	820	-	Se	200
Se, Te	250	-	Se	800
Se, Te	590	-	Se	1400
Se, I	2720	-	Se	300
Te	520	500	Te	27
Te	1060	1000	Te	74
Te	590	-	Te	50-103
Te, Sb	760	-	Te	100
S, Te	890	450	Te	42
Se, Te	250	-	Te	18
Se, Te	590	-	Te	42
Te, I	2760	-	Te	20
Te, I	4910	-	Te	25-380

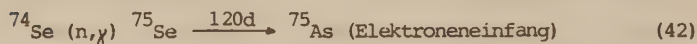
Tab. 14: Konzentration von Chalkogen in Germanium, bestimmt mit Hilfe eines Massenspektrometers.

Isotop	Natürliches Vorkommen in %	Einfangquerschnitt für thermische Neutronen in 10^{-24} cm
^{70}Ge	20.5	3.25
^{72}Ge	27.4	1.0
^{73}Ge	7.8	15
^{74}Ge	36.5	0.36
^{76}Ge	7.8	0.06

Tab. 15: Stabile Germaniumisotope

^{131}I hat eine vergleichsweise hohe Halbwertszeit von 8,08 d und ist daher über die Registrierung der beim β^- -Zerfall zu ^{131}Xe entstehenden γ -Quanten gut nachweisbar.

Für den Selen-Nachweis ist die Reaktion (42) interessant.



Der natürliche Anteil an ^{74}Se beträgt zwar nur 0,9%, ^{75}Se ist aber das einzige Isotop, das eine Halbwertszeit besitzt, die eine Vermessung nach Abklingung der starken Grundstrahlung noch erlaubt, gleichzeitig aber schnell genug zerfällt um genügend hohe γ -Zählraten zu ermöglichen.

Tab. 16 gibt die Ergebnisse aus NAA-Analysen wieder. Es fällt auf, daß die NAA teilweise höhere Werte als das MS lieferte.

Bei der Untersuchung der Diskrepanz wurde festgestellt, daß auch MS-bestimmte Chalkogenkonzentrationen zu Beginn der Messung höhere Werte ergaben. Da im Verlauf der Bestimmung bis zu 100 μm starke Probenschichten abgetragen wurden und die Auswertung erst bei konstanten Ergebnissen vorgenommen wurde, lag der Verdacht einer Anreicherung von Chalkogenen in Oberflächennähe nahe. In Kombination mit NAA wurden Ätzversuche angestellt. Stufenweise wurden von bereits bestrahlten Proben bis zu 50% ihres Ausgangsgewichtes abgeätzt und das verbleibende Material erneut vermessen. Dabei wurde festgestellt, daß die Chalkogenkonzentration im Inneren der unter-

Dotierung	Druck in hPa	Argondruck in hPa	untersuchtes Chalkogen	Konzentration in ppm
Se	1330	1000	Se	2.5
Se	490	-	Se	2.5
Se	503	-	Se	2.0
Se	803	-	Se	1.6
Se	1930	-	Se	1.9
Se, S	820	-	Se	2.0
Se, Te	585	-	Se	1.4
Se, I	2720	-	Se	1.6
Te	27	-	Te	.08
Te	92	-	Te	.1
Te	122	-	Te	9.6 *
Te	159	-	Te	.35
Te	194	-	Te	1.25
Te	254	-	Te	.23
Te	494	-	Te	.05
Te	580	460	Te	.7
Te, S	890	460	Te	.26
Te, Se	585	-	Te	3.3
Te, I	2760	-	Te	.3

Tab. 16: Konzentrationsbestimmung von Selen und Tellur in Germanium mit Hilfe von NAA.

suchten Proben um den Faktor zwei bis drei niedriger war, als die der gesamten Probe. Spreading-Resistance-Messungen ist zu entnehmen, daß teilweise bis zu 20 μm tiefe Bereiche schlechtere Leitfähigkeiten aufweisen als das Innere des Kristalls. Dieser Effekt ist unmittelbar an der Oberfläche am stärksten. Um zu überprüfen, ob die Oberflächenanreicherung auf einen Abkühlereffekt zurückzuführen ist, d.h. ob während des Abkühlprozesses am Ende des Transports noch

stark angereichertes Material aufwächst, wurde ein Versuch durchgeführt, bei dem der Transport während einer ständig mit 1 K/h sinkenden Temperatur durchgeführt wurde (von 1183-1063 K). In Tab. 16 ist dieser Versuch mit * gekennzeichnet. Die erhaltene Epitaxieschicht wies lt. NAA sehr hohe Tellurwerte auf. Die Spreading-Resistance-Messung wies diese Probe als weitgehend homogen aus (Abb. 48)! Diese Fakten sprechen für einen Abkühleffekt.

Bei der Untersuchung der Löslichkeit der drei Chalkogene stellte sich heraus, daß beim Transport von Germanium mit Tellur sehr wenig Tellur eingebaut wird. Bei vielen mit dem MS untersuchten Proben

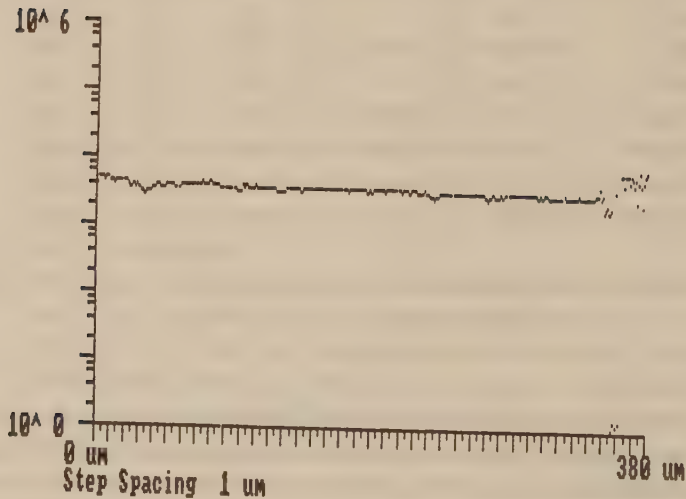


Abb. 48: Spreading-Resistance-Messung einer während des Transports mit 1 K/h abgekühlten, Te-dotierten Ge-Probe mit lt. NAA stark erhöhten Te-Gehalt.

lagen die Tellurwerte unter der Nachweisgrenze, waren also kleiner als 50 ppb bzw. $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Durch NAA konnten teilweise derart niedrige Werte bestätigt werden. Lediglich in zwei Fällen konnten größere Tellurkonzentrationen festgestellt werden. Der Druck, bei dem diese Proben hergestellt worden waren war relativ hoch. Es ist zu berücksichtigen, daß es sich bei NAA-Messungen um Mittelungen über die gesamte Probe, bei MS-Messungen jedoch um Analysen des Probeninneren handelt.

Beim Selen-Transport wurde eindeutig am meisten Chalkogen eingebaut. Die ermittelten Selenkonzentrationen lagen im ppm-Bereich. Auch in diesem Fall fielen die NAA-Werte aufgrund der Einbeziehung Selen-reicherer Oberflächenschichten höher aus.

Die Schwefelkonzentration in Germanium nach dem Transport mit Schwefel lagen zwischen der Chalkogenkonzentration beim Selen- bzw. beim Tellurtransport. Eine Messung der Schwefelkonzentration war nur mit Hilfe des MS möglich.

Die unterschiedliche Chalkogenlöslichkeit wird bei Gegenüberstellung von drei, unter vergleichbarer Bedingungen ($1170 \pm 15 \text{ K}$, $530 \pm 70 \text{ hPa}$) hergestellten Kristallen deutlich, die mit dem Massenspektrometer untersucht wurden.

Chalkogen	S	Se	Te
Konzentration in ppb	200	2000	100

Eine ebenfalls unter diesen Bedingungen gewachsene, Selen-dotierte Probe wurde mit NAA analysiert. Es ergab sich ein Selengehalt von 2000 ppb.

Diffusionsdotierversuche führten zu Kristallen mit etwas niedrigerer Chalkogenkonzentration. Nachfolgend sind einige Analysenergebnisse entsprechender Proben aufgeführt:

Chalkogen	S	S	Se	Te
Konzentration in ppb	8	26,2	1091	n.n.
Temperatur in K	1183	1184	1183	1081
Druck in hPa	21	335	186	176

Tab. 17: In diffusionsdotierten Kristallen mittels Massenspektrometrie nachgewiesene Chalkogenkonzentrationen (n.n. = nicht nachweisbar).

7.3. Infrarotmessungen

Mit IR-Messungen lassen sich bei tiefen Temperaturen Chalkogene in Silicium gut bestimmen ^{2, 4, 94-101}). Bei der Untersuchung chalkogendotierter Germanium-Proben wurde dagegen kein Peak im in Frage kommenden Bereich gefunden. Offensichtlich ist die Konzentration an Chalkogen im neutralen oder einfach positiv geladenen Zustand für IR-Messungen zu gering.

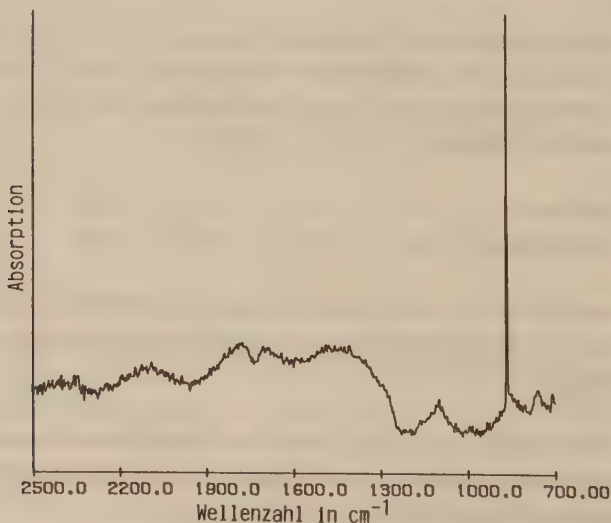


Abb. 49: IR-Spektrum einer Sauerstoff-haltigen, Tellur-transportierten Germaniumprobe.

Dagegen lässt sich Sauerstoff sehr gut mit Hilfe der IR-Spektroskopie nachweisen. Es findet sich eine scharfe Linie bei 856 cm^{-1} , die einer Ge-O-Streckschwingung zugeordnet werden kann¹⁰²⁾. Für die quantitative Sauerstoffbestimmung steht ein Eichfaktor zur Verfügung¹⁰³⁾.

Sauerstoff ist in Ge wie in Si normalerweise elektrisch neutral und besetzt interstitielle Plätze¹⁰²⁾. Beim Tempern auf 570-720 K bilden sich flache, heliumähnliche, "thermische Donatoren". Es handelt sich um Doppeldonatoren, denen in Germanium Energien von 17 meV bzw. 40 meV zugeordnet werden können und die mehrere Sauerstoffatome enthalten¹⁰⁴⁾.

Im Ausgangsmaterial lag die gemessene Sauerstoffkonzentration unter der Nachweisgrenze von $1 \cdot 10^{16}\text{ cm}^{-3}$. In transportiertem Material wurden unabhängig von der Art des eingesetzten Chalkogens O_i -Gehalte von $< 2 \cdot 10^{16}\text{ cm}^{-3}$ (meist) bis $1 \cdot 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ (selten) gefunden. Eine Korrelation des Sauerstoffgehalts mit Transportparametern war nicht zu erkennen. Für physikalische Untersuchungen wurden vorwiegend Proben mit niedrigem Sauerstoffgehalt eingesetzt.

7.4. Widerstandsmessungen

Die Leitfähigkeit σ eines Halbleiters ist gegeben durch¹⁰⁵⁾

$$\sigma = e (\mu_n n + \mu_p p) \quad (43)$$

wobei μ_n bzw. μ_p die Beweglichkeiten von Elektronen bzw. Löchern in jeweiligen Halbleiter und n bzw. p die Elektronen- bzw. die Löcherdichte sind. Wie aus Gleichgewichtsberechnungen hervorgeht gilt

$$n \cdot p = n_i^2 \quad (44)$$

n_i ist die Eigenleitungsträgerdichte, die spezifisch für den Halbleiter bei einer gegebenen Temperatur ist. Die Differenz zwischen Donator- und Acceptorkonzentration (N_D bzw. N_A) kann durch Gleichung (45) beschrieben werden:

$$N_D - N_A = n - p \quad (45)$$

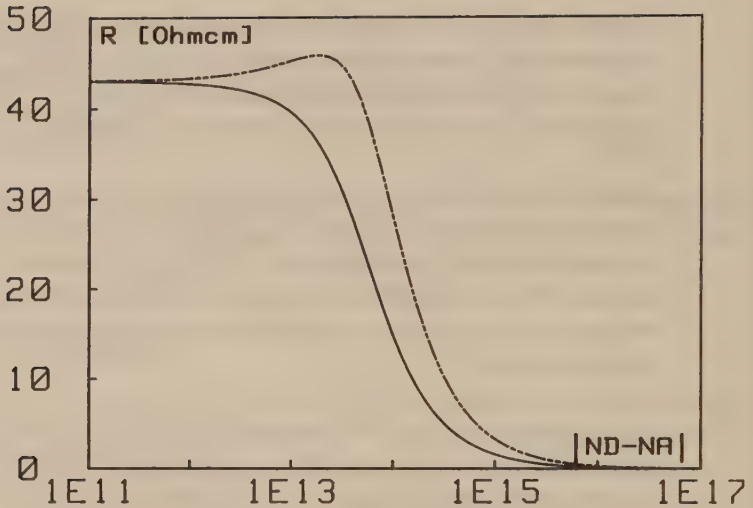


Abb. 50: Zusammenhang zwischen der Differenz aus Donator- und Acceptor-Konzentration / $N_D - N_A$ / in cm^{-3} und dem spezifischen Widerstand in Ohmcm für Germanium. Die durchgezogene Linie gilt für $N_D > N_A$, die gestrichelte für $N_A > N_D$. Es wurden folgende Werte eingesetzt: $n_i = 2.5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $\mu_n = 3900 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\mu_p = 1900 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (717).

Aus Gleichung (44) und (45) lässt sich bei bekanntem $(N_D - N_A)$ n und p berechnen. Für 300K und unter der Annahme nahezu konstanter Elektronen- und Lochbeweglichkeiten für nicht zu hohe Dotierkonzentrationen errechnet sich das in Abb. 50 dargestellte Widerstands- $(N_D - N_A)$ -Profil. Für den Fall $(N_A - N_D) < 1.9 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ergibt sich trotz des geringen Acceptorüberschusses n-Leitfähigkeit aufgrund der gegenüber der Lochbeweglichkeit höheren Elektronenbeweglichkeit.

Der Widerstand der Probe kann im Grenzfall bis auf 45.9 Ohmcm ansteigen und liegt damit höher als der intrinsische Widerstand von 43,0 Ohmcm (bei 300 K).

7.4.1. Dotiertyp-Bestimmung

Abhängigkeit davon, ob im Kristall Donator- oder Acceptorstörstellen überwiegen, wird die Probe n- bzw. p-leitend. Dotiertypbestimmungen wurden über die Thermokraftmessung¹⁰⁶⁾ durchgeführt. Erwärmt man nur eine Stelle einer Halbleiterprobe, so bewegen sich Ladungsträger in Richtung kälterer Bereiche. Je nach den Vorzeichen des Spannungsabfalls zwischen einer kalten und einer heißen Metallspitze kann auf den Ladungsträgertyp geschlossen werden. Ausgangsmaterial war schwach p-leitend. Nach Abschluß der Gasphasentransportreaktion war die Epitaxieschichtoberfläche meist n-leitend, wie aufgrund der Chalkogendotierung zu erwarten war. Gelegentlich wurden p-leitende Epitaxieschichten gefunden.

7.4.2. Messungen nach der Vierspitzen-Methode

Bei der Messung der Leitfähigkeit von Germaniumproben wurde die Vierspitzenmethode¹⁰⁷⁾ angewendet. Vier linear angeordnete Spitzen kontaktieren die Probe, wobei die äußeren beiden Spitzen ein elektrisches Feld in der Probe erzeugen und die beiden mittleren Spitzen den Spannungsabfall über eine definierte Strecke messen. Eine Berechnung des Widerstandes aus diesen Messungen ist für unbegrenzt große, dicke und dünne Proben¹⁰⁸⁾ gut möglich. Für dünne, kleine Proben, wie die vorhandenen Wafer-Fragmente, ist die Auswertung komplizierter^{109,110)}. Absolutmessungen sind mit solchen Scheibenbruchstücken korrekturbedürftig.

Die Widerstandsmessungen wurden stets an ganzen Scheiben (30 mm Durchmesser) durchgeführt, jedoch konnten bei dünnen Epitaxieschichten diese nur gemeinsam mit dem hochohmigen Substrat (42 Ohmcm) vermessen werden. Letzteres wurde bei der Messung vernachlässigt.

Es stellte sich heraus, daß Selen-dotierte Proben, die auch laut NAA- und MS-Analyse den höchsten Chalkogengehalt aufwiesen die höchsten Leitfähigkeiten zeigten. Tellur-transportierte Proben leiteten den elektrischen Strom am schlechtesten - mit MS-Analysen

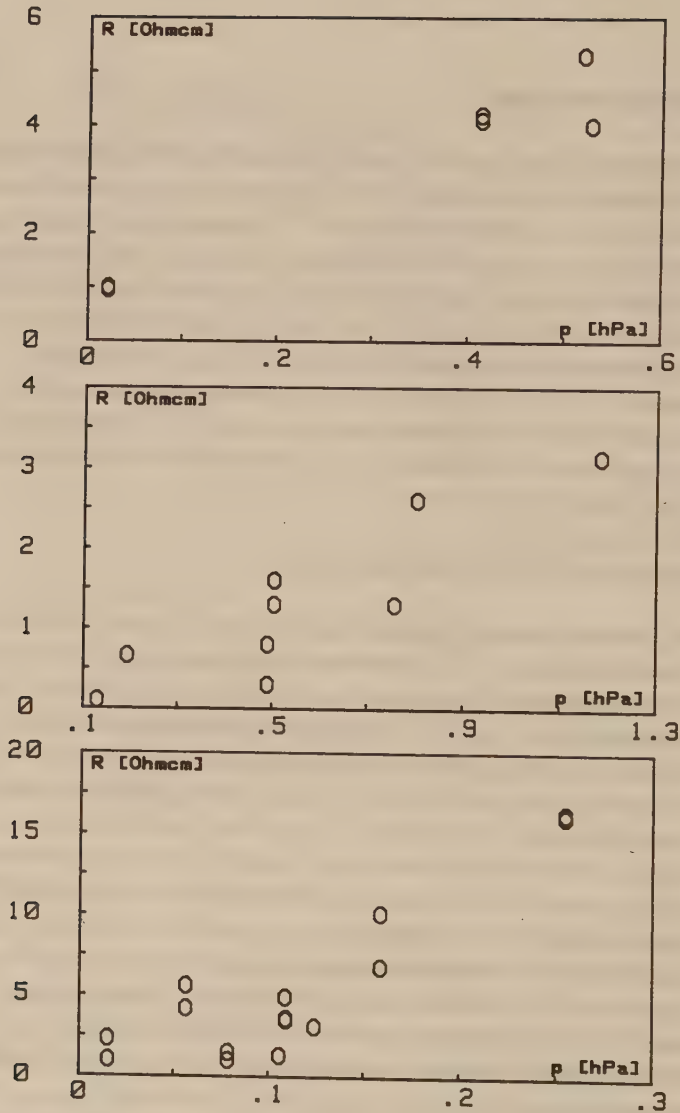


Abb. 51: Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes Schwefel- (oben), Selen- (Mitte) und Tellur-transportierter Germaniumproben (unten) vom Chalkogen-bedingten Druck in der Transportampulle.

war kaum Tellur im Germanium nachzuweisen. Bei Berechnung der Chalkogengehalte in den Proben aus den Widerstandswerten konnten folgende Werte abgeschätzt werden:

Chalkogen	Widerstandsbereich	Konzentrationsbereich
	in Ohmcm	in cm ⁻³
S	0.8 bis 6	$2,5 \cdot 10^{14}$ bis $2.0 \cdot 10^{15}$
Se	0.1 bis 3	$5.5 \cdot 10^{14}$ bis $1.5 \cdot 10^{16}$
Te	1 bis 20	$7.0 \cdot 10^{13}$ bis $1.5 \cdot 10^{15}$

Tab. 18: Aus Widerstandsmessungen errechnete, bei Transportversuchen erhaltene Chalkogenkonzentrationen in Germanium.

Der Widerstand der Proben war hauptsächlich abhängig vom Parameter "Chalkogen-bedingter Druck", falls nicht zu schnell abgekühlt wurde. Abb. 51 zeigt trotz starker Steuerung der Werte eindeutig den Zusammenhang zwischen Widerstand und Druck auf. Erstaunlich ist, daß mit steigenden Druck der Widerstand der Probe steigt, was mit einer Abnahme der eingebauten, aktiven Störstellen in Verbindung stehen muß. Ähnliche Ergebnisse wurden jedoch auch bei der Bestimmung elektrisch aktiver Chalkogen-relevanter Störstellen mit Lumineszenz und DLTS beobachtet (s.u.).

7.4.3. Abschreck- und Temperversuche

Für die Untersuchung der Chalkogene in Silicium waren Abschreckversuche hilfreich. Die bei hohen Temperaturen durch Dissoziation von Störstellenkomplexen entstehenden monoatomaren Chalkogene konnten auf diese Art eingefroren werden. Entsprechende Untersuchungen waren möglich durch die Tatsache, daß beim Abschrecken von intrinsischem Silicium keine auf dabei entstandene Störstellen zurückzuführende Energieniveaus gefunden werden konnten.

Germanium verhält sich dagegen völlig anders. Wird intrinsisches Material abgeschreckt, entstehen einige flache (8 meV, 12 meV 111-116) und tiefe (200 meV) Energieniveaus 111,117,118 in höheren

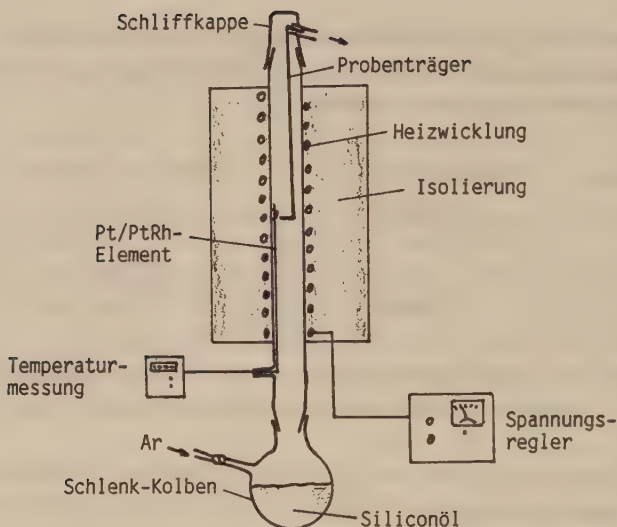


Abb. 52: Schutzgasofen zum Abschrecken und Tempern von Halbleiterproben.

Konzentrationen. Die eingeführten Niveaus sind meist auf Sauerstoff bzw. Sauerstoff-Leerstellenkomplexe zurückzuführen. Wechselwirkungen dieser Störstellen traten nicht mit Elementen der III. Hauptgruppe des PSE ein. Selbst mit 10^{15} cm^{-3} Antimon dotiertes Germanium wurde nach Abschrecken von Temperaturen über 1053 K p-leitend ¹¹¹⁾. Durch Dotierung mit Übergangsmetallen (Fe, Ni, Cu, Ag, Au) wurden dagegen Störungen der durch Abschreckung entstandenen Acceptor-niveaus erhalten ¹¹⁵⁾. Da Germanium bei hohen Temperaturen an Luft sehr viel schneller als Silicium oxidiert ^{119,120)}, ist das Arbeiten unter Argon unerlässlich.

Für Abschreck-Versuche wurde ein Schutzgasofen gemäß Abb. 52 gebaut.

Zur Durchführung eines Abschreckexperiments wurde die Probe auf einen Probenhalter aus Quarz gelegt, der oben in die Ofenverschlußkappe eingehängt und dann in das Ofenrohr eingeführt wurde. Nach

Erhitzen der Probe wurde der Probenhalter aus seiner Aufhängung gelöst und mit der Probe in ein 293 K kaltes Siliconölbad geworfen. Der Ofen wurde ständig mit Argon gespült.

Zur genaueren Betrachtung der Abhängigkeit des spezifischen Probenwiderstandes von der Abschreck- bzw. Tempertemperatur wurden Serienversuche durchgeführt. Die Proben wurden auf eine definierte Temperatur erhitzt und in Siliconöl abgeschreckt. Nach Reinigung mit Methanol wurde der Widerstand gemessen und anschließend der Versuch mit der nächst-höheren Ofentemperatur wiederholt.

Nach Abschrecken von ca. 1170 K und Erreichen eines minimalen Widerstandes wurde mit Temperversuchen begonnen. Die Probe wurde hierzu wiederum auf eine definierte Temperatur erwärmt, dann aber mit dem Ofen abgekühlt. Nach Messung des Widerstandes erfolgte die Wiederholung des Versuchs mit der nächst-höheren Temperatur.

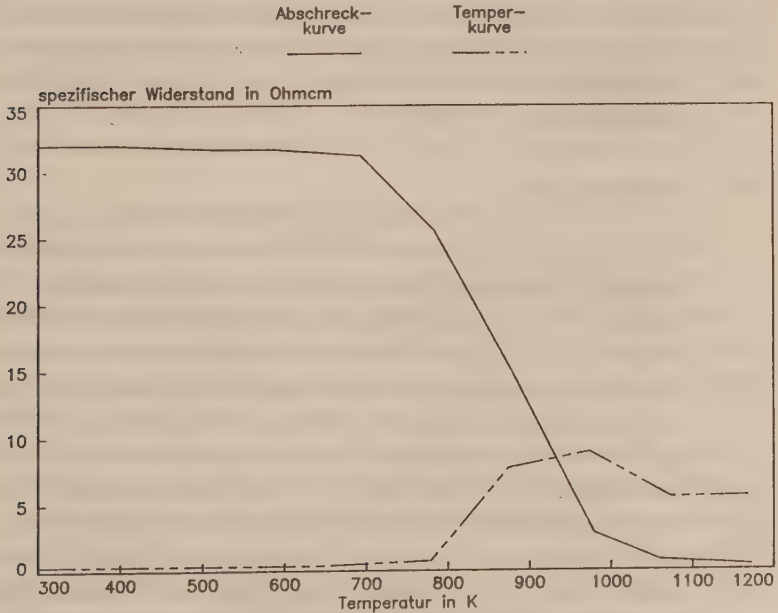


Abb. 53: Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes einer Tellur-dotierten Germaniumprobe von der Abschreck- bzw. Tempertemperatur.

An intrinsischem Material (p-Typ, 42.5 Ohmcm) konnten nach dem Abschrecken Widerstände von 1 Ohmcm (p-Typ) gemessen werden. Das entspricht einer Acceptor-Konzentration von etwas über 10^{15} cm^{-3} und bestätigt obige Literaturergebnisse. In Abb. 53 ist eine entsprechende Versuchsserie mit einer Tellur-dotierten Probe, die nach dem Transport mit 60 K/h abgekühlt und von der das Substrat entfernt worden war, dokumentiert.

Ab ca. 700 K Abschrecktemperatur beginnt sich der Widerstand der Probe zu ändern. Über 1050 K erfolgt kaum mehr eine weitere Freisetzung von aktiven Störstellen. Ein Unterschied zum Abschreckverhalten von intrinsischem Germanium konnte nicht festgestellt werden. Interessant ist die Nicht-Reversibilität der Abschreckversuche. Beim stufenweisen Tempern der Probe steigt zwar ab ca. 773 K der Widerstand der Proben wieder langsam an, übersteigt aber ca. 1/3 des Ausgangswiderstandes nicht mehr. Ein entsprechender Widerstandsanstieg ergibt sich auch ohne Tempern bei längerer Lagerung bei Raumtemperatur.

7.4.4. Getterversuche

Wie bereits in der Literatur beschrieben wurde, lassen sich diverse, schnell diffundierende Verunreinigungen wie z. B. Kupfer mit Gallium gettern¹¹⁷⁾. Zu diesem Thema wurden einige Versuche durchgeführt. Es sollte untersucht werden, ob sich solche p-Leitfähigkeit verursachende Störstellen mit Gallium reduzieren lassen. Dazu wurden auf p-leitende Chalkogendotierte Proben einseitig Gallium aufgerieben. Die Proben wurden in kleinere Quarzampullen eingeführt, die Ampullen evakuiert und ein Druck von 500 hPa mit trockenem Argon eingestellt. Nach Abschmelzen des Ampullenhalses wurden die Ampullen für 3 h auf 1170 K erhitzt und dann mit dem Ofen abgekühlt. Dabei bildeten sich schwarze Beläge in der Ampulle. Der Widerstand reduzierte sich um etwas mehr als eine Größenordnung z.B. in einem Fall von 6 auf 0.1 Ohmcm, die Proben blieben aber p-leitend. Nach beidseitigem Ablappen von ca. 150 μm dicken Schichten erhöhten sich die Widerstände der

Proben wieder bis auf das Niveau vor dem Getterversuch. Daraus ist zu schließen, daß sich die, für die p-Leitung verantwortlichen Störstellen nicht mit Gallium gettern lassen. Das Ergebnis steht in Einklang mit den bereits beschriebenen Untersuchungen, denen zufolge es sich bei der p-Leitung verursachenden Störstellen um langsam diffundierende Leerstellen-Sauerstoff-Komplexe handelt.

7.5. Hall-Effekt-Messungen

Hall-Effekt-Messungen sind zur Bestimmung von Leitfähigkeiten, damit zur spezifischen Ladungsträgerkonzentrationsbestimmung sowie zur Ermittlung der Ladungsträgermobilitäten weit verbreitet.

Wird eine leitende Probe von Strom durchflossen und befindet sich diese Probe in einem magnetischen Feld, das senkrecht zum fließenden Strom steht, so werden die Ladungsträger durch die Lorentz-Kraft senkrecht zum Strom und senkrecht zum Magnetfeld abgelenkt. Es findet eine Trennung von positiven und negativen Ladungsträger statt. Die sich daraus ergebende Potentialdifferenz kann gemessen werden.

Das angewandte van der Pauw-Verfahren gestattet die Messung von Proben beliebiger Form^{121,122}). Dazu wurden vier punktförmige Kontakte an den Ecken der $5 \times 5 \text{ mm}^2$ großen Proben angebracht, die abwechselnd als Strom- bzw. als Meßkontakte dienten. Die Kontaktierung erfolgte durch Implantation von $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ Phosphor, Laser-Ausheilung, Metallisierung mit Gold und Einlegierung mit dem Laser.

In Abb. 54 sind die mittels Hall-Effekt-Messung bestimmten Donorkonzentrationen und die entsprechenden Hallbeweglichkeiten zweier Proben gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Durch rechnerische Optimierung eines aus mehreren Donatoren bestehenden Konzentrationsprofils (durchgezogene Linie) wurde eine Anpassung an die Meßergebnisse erreicht. Die so bestimmten Konzentrationen sind gemeinsam mit den aus der Zunahme der Konzentration mit $1000/T$ errechenbaren Störstellenenergieniveaus in Tab. 19 angegeben.

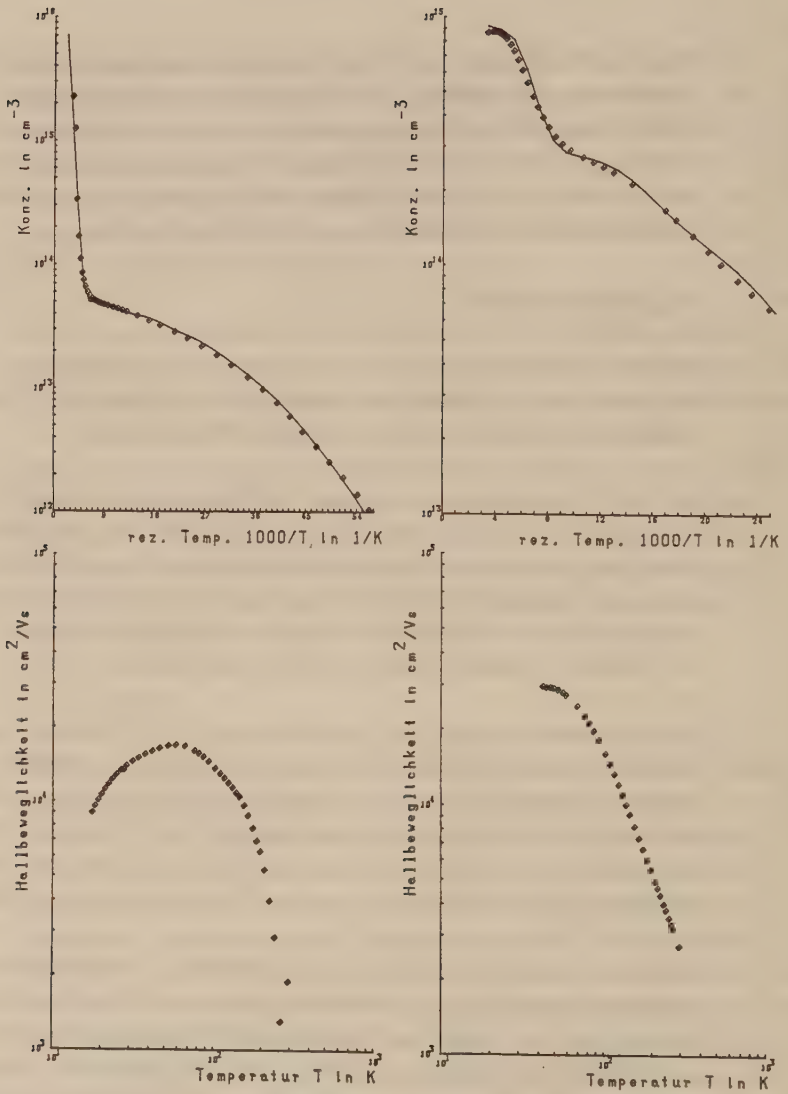


Abb. 54: Aus Hall-Effekt-Messungen ermittelte Donatorkonzentrationen (oben) bzw. Hall-Beweglichkeiten (unten) Selen- (links) und Tellur-dotierter Germaniumproben (rechts).

Die Ergebnisse stimmen gut mit den über Vierspitzen-Widerstandsmessungen erhaltenen überein.

Dotierung: Se

Kompensation: $5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$

Störstellen-Nr.	1	2	3	4	5
Energie (meV)	512/300	80	45	30	22
Konz. (cm^{-3})	$1.0 \cdot 10^{16}$	$1.0 \cdot 10^{13}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{13}$	$1.5 \cdot 10^{13}$

Dotierung: Te

Kompensation: $1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$

Störstellen-Nr.	1	2	3
Energie (meV)	340/135	48	30
Konz. (cm^{-3})	$6.3 \cdot 10^{14}$	$1.5 \cdot 10^{14}$	$1.4 \cdot 10^{14}$

Tab. 19: Ergebnisse aus Hall-Effekt-Messungen von Selen- bzw. Tellur-dotierten Germaniumkristallen.

7.6. DLTS-Messungen

Deep Level Transient Spectrometry (DLTS) ¹²³⁾ ist eine gut geeignete Methode, um Ladungsträgerkonzentrationen und deren Energieniveaus zu bestimmen. Um DLTS betreiben zu können, muß auf die Probe ein Schottky-Kontakt aufgebracht werden. Es müssen zudem ca. 10mal so viele flache Störstellen wie zu untersuchende tiefe Störstellen in der Probe vorhanden sein. In den hier vermessenen Proben wurde die erforderliche Grunddotierung über den Einsatz Sb-dotierter Vorratscheiben beim Gasphasentransport erreicht. Antimon ist ein flacher Donator und bildet ein Energieniveau 9,6 meV unter der Leitungsbandkante aus.

Durch Anlegen einer Sperrspannung an die Schottky-Diode wird eine Raumladungszone erzeugt. Durch einen kurzen Füllimpuls wird die Raumladungszone mit Majoritätsträgern überschwemmt. Dabei führt der Einfang von Ladungsträgern durch tiefe Störstellen zu einer gegen-

über dem Anfangswert verringerten Kapazität nach dem erneuten Absaugen der nicht-gebundenen Majoritätsträger. Durch thermische Anregung werden gebundene Ladungsträger freigesetzt. Die exponentielle Änderung der Kapazität der Diode bei diesem Vorgang in Abhängigkeit von der Zeit liefert das DLTS-Signal.

Bei langsamer Temperaturänderung und Auftragung des resultierenden DLTS-Signals gegen die Temperatur erhält man ein Spektrum, dessen Peaks Informationen über die Störstellenniveaus in der Bandlücke, den Einfangquerschnitt und die Störstellenkonzentration enthalten. Da die Kapazitätsänderung nur in einem kurzen Zeitbereich betrachtet wird, kann durch Verschiebung dieses "Zeitfensters" eine Verschiebung der Signale auf der Temperaturskala erreicht werden. Es gilt die Arrheniusgleichung.

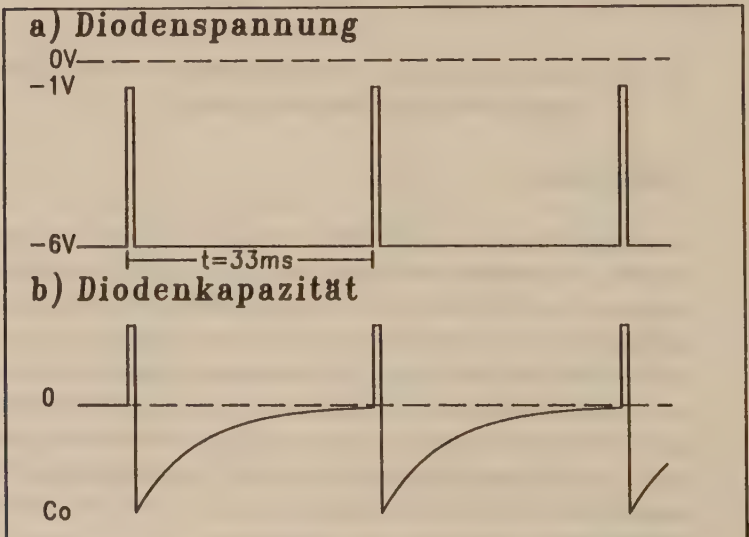


Abb. 55: Typische Werte für Spannung und Kapazität am Schottky-Kontakt während einer DLTS-Messung.

$$\ln(\tau T^2) \sim E/kT \quad (46)$$

τ Emissionszeitkonstante

T absolute Temperatur

E Störstellenenergieabstand zur Bandkante.

Bei Auftragen von $\ln(\tau T^2)$ gegen $1/kT$ bzw. $1/T$ kann die Energie E über die Steigung der resultierenden Geraden berechnet werden.

Da die erhaltenen Germaniumkristalle aus einer schwach p-dotierten Substratschicht und einer meist n-dotierten Epitaxieschicht bestanden, wurde zunächst versucht, diesen p/n-Übergang für DLTS-Messungen zu nutzen. Es ließ sich zwar eine Sperrspannung an die Probe anlegen - leider erwies sich die Kapazität dieses Übergangs aber als zu gering.

$$I_s = 120 T^2 \exp(-eBH/kT) \quad (47)$$

I_s = Sättigungsstrom

T = absolute Temperatur

BH = Barrierenhöhe des aufgedampften Metalls

BH	0.5	0.6	0.8	0.9
I_s	4,5E-2	1E-3	5E-7	1E-8

Tab. 20: Zahlenwerte für Sättigungsströme bei verschiedenen Barrierenhöhen und bei Raumtemperatur.

Für die DLTS-Messungen sind gute Schottky-Kontakte mit ausreichend hoher Kapazität und niedrigen Sperrströmen erforderlich. Wie sich aus dem Richardson'schen Gesetz (Gl(48)) ergibt, sind die Sperrströme für Silicium-Schottky-Dioden aufgrund des größeren Bandabstandes und der höheren Barrierenhöhe von Silicium gegenüber Germanium kleiner, als die von Germanium-Schottky-Dioden. Während Gold auf n-Silicium mit einer Barrierenhöhe von ca. 0.8eV eine

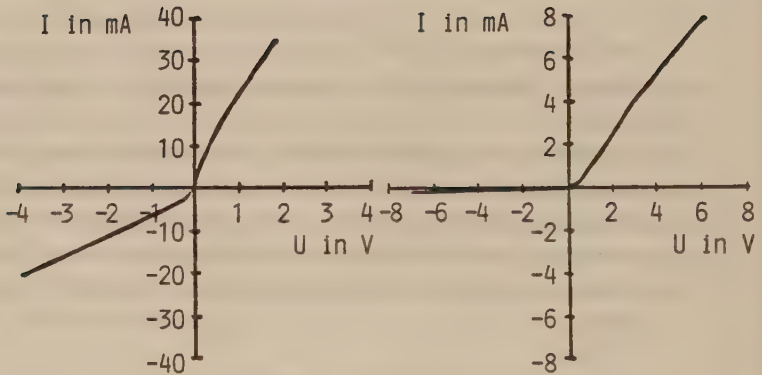


Abb. 56: U-I-Kennlinie einer Pd-Ge-Schottky-Diode. Das Pd wurde auf HF-gereinigtes (links) bzw. mit HNO_3 schwach oxidiertes Ge aufgedampft (rechts).

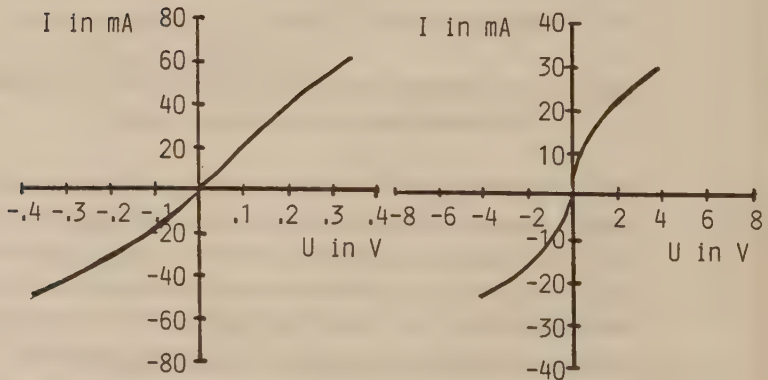


Abb. 57: U-I-Kennlinie einer beidseitig Gallium-kontaktierten intrinsischen Ge-Probe (links bzw. einer Ti/Ag-kontaktierten Ge-Probe (rechts).

Schottky-Diode mit Sperrströmen um $5 \cdot 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$ ergibt, liegen die typischen Barrierenhöhen geeigneter Metalle auf n-Germanium bei ca. 0,5 - 0,6 eV ^{124,125)} was einen um den Faktor $10^4 - 10^5$ höheren Sperrstrom ausmacht. Es wurden Palladium- bzw. Goldkontakte verwendet.

Den Einfluß der Oberflächenbehandlung vor dem Bedampfen macht Abb. 56 deutlich. Wurde statt des HF-Dips ein HNO_3 -Dip durchgeführt, der eine leicht oxidierte Oberfläche schafft, so konnten "Schottky"-Dioden mit geringeren Sperrströmen (mA/V) erzeugt werden. Die Leitfähigkeit der Diode in Vorwärtsschaltung war zwar dabei ebenfalls beeinträchtigt - dies ist aber für die DLTS-Messungen ohne Belang. Gelegentlich auftretenden Problemen mit schlechter Haftung von Pd auf den leicht oxidierten Oberflächen konnten durch gleichzeitiges Aufbringen mehrerer Kontakte auf einer Probe begegnet werden.

Um einen guten ohmschen Kontakt auf der Probenrückseite zu erhalten, ist eine starke Dotierung des Halbleiters vor der Aufbringung eines Metalls erforderlich ¹⁰⁵⁾. Dies kann z.B. durch Verreiben mit Gallium-Indium-Eutektikum (p^+ -Kontakt) oder Lithium-Eindiffusion ^{18,117)} (n^+) erreicht werden. Aufreiben von Gallium nach Anschleifen der Oberfläche erzeugte ebenfalls gute Kontakte (Abb. 57). Aufgrund der Einfachheit der Methode wurde diese meist angewandt.

Ebenfalls erprobt wurde die ohmsche Kontaktierung durch das Aufdampfen von 900 Å Titan und anschließend von 10 µm Silber. Durch 10-minütiges Einlegieren der Titan-Silber-Kontakte bei 500°C unter Formiergas (H_2/N_2) ließ sich die Qualität der Kontakte sehr verbessern.

Typische DLTS-Spektren zeigen die Abb. 58 und 60. Es sind mehrere Peaks zu erkennen.

Über die Arrhenius-Kurven lassen sich die Energie-Niveaus der zugrunde liegenden Störstellen bestimmen. In Abb. 59 sind drei Arrhenius-Auswertungen für das in Abb. 58 dargestellte Spektrum wiedergegeben.

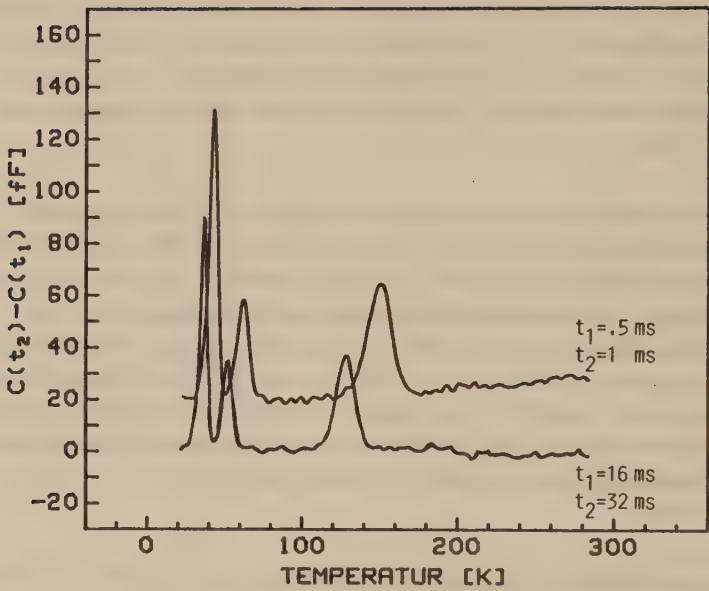


Abb. 58: DLTS-Spektrum einer Te-dotierten Germaniumprobe.

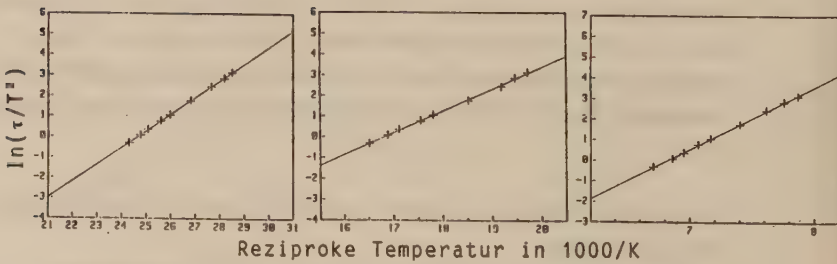


Abb. 59: Arrhenius-Plots der Peaks.

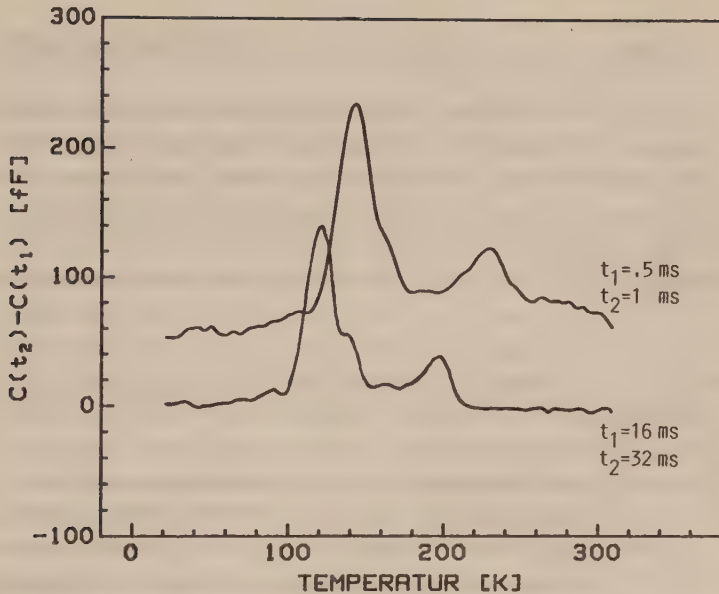


Abb. 60: DLTS-Spektrum einer Se-dotierten Germaniumprobe.

Tab. 21 und 22 geben die Energieniveaus und die Störstellenkonzentration untersuchter Tellur- bzw. Selen-dotierter Proben wieder.

Das durch Grunddotierung und angelegte Spannung entstehende Feld bedingt eine Störung bei der Energieniveaubestimmung. Auf der Basis des Modells von Poole-Frenkel kann gemäß Hartke¹²⁶⁾ bei Vorgabe eines bestimmten Ladungszustandes der Störstelle der Einfluß dieses Feldes rechnerisch kompensiert werden. Die feldkorrigierten Werte sind jeweils in Klammern angegeben.

Bei Tellur-dotierten Proben (Grunddotierung : Antimon) treten hauptsächlich drei Energieniveaus bei 60 (75) meV, 80 (92) meV und 230 (250) meV auf. Die Störstellenkonzentration nimmt mit sinkendem Druck zu. Auffallend sind die Abweichungen im Spektrum der "diffusions-dotierten" Probe.

In Selen-dotierten Proben treten fünf Störstellen mit Energieniveaus bei 50 (65) meV, 110 (125) meV, 200 (210) meV, 230 (240) meV und 340 (350) meV auf.

p (hPa)	51	176	217	258	274	504	758	1643
E, korrr. (meV)	67.2	57.6 56.2	60.4	64.0	63.8	63.8	63.8	64.6
	54.4		75.7	82.9	81.9	82.2	83.7	83.6
	229.5	278.4	205.2	242.2 277.8	237.1	232.0	234.9	234.6
Konz. (10^{13} cm^{-3})	6.6	0.89 6.4	3.9	3.1	2.6	3.7	3.6	6.1
	3.5		1.2	2.1	0.99	2.5	3.3	3.8
	5.8	1.5	2.6	2.4 3.3	1.6	3.0	3.7	4.5
Bemerkung		D.		H.				

Tab. 21: DLTS-Ergebnisse für Tellur- und Antimon-dotierte Germaniumproben, die bei ca. 1073 K und dem angegebenen Druck durch Gasphasentransport mit Tellur hergestellt wurden. (D.= diffusionsdotierte Probe; H.= Transport fand in diesem Fall bei höherer Temperatur (1185 k) statt).

p (hPa)	513	1077	1825
	-	51	55
	111	111	114
E, korrr. (meV)	-	198	192
	226	226	225
	-	335	340
Konz. (10^{13} cm^{-3})	-	4.6	2.3
	1.6	19.8	9.6
	-	5.0	2.5
	1.0	14.1	7.2
	-	4.3	20.1

Tab. 22: DLTS-Ergebnisse für Selen- und Antimon-dotierte Germaniumproben, die bei ca. 1073 K und dem angegebenen Druck durch Gasphasentransport mit Selen hergestellt wurden.

7.7. Lumineszenz-Messungen

Mit Lumineszenz-Messungen können unter bestimmten Bedingungen Energieniveaus abgeschätzt und bedingt relative Störstellenkonzentrationen bestimmt werden. Ein quantitativer Vergleich mehrerer Störstellen aufgrund der Linienintensitäten im Lumineszenzspektrum ist möglich. Die Methode ist sehr empfindlich, es können unter Umständen Störstellenkonzentrationen bis ca. 10^{12} cm^{-3} nachgewiesen werden.

Mit einem Argon-Laser (514 nm) und einer Leistung von 200 mW werden in den auf 4,2 K Helium-gekühlten Germaniumkristallen Elektronen-Loch-Paare erzeugt, die sich frei durch die Probe bewegen können (freie Exitonen, FE). Diese freien Exitonen können an Störstellen gebunden werden (gebundene Exitonen, BE). Bei Rekombination der Elektronen-Loch-Paare kann die frei werdende Energie über ein Photon abgegeben werden. Es wurde ein Germanium-Detektor eingesetzt. Man erhält störstellentypische Lumineszenzlinien definierter Photonenenergien. Erstmals wurde Lumineszenz für die Charakterisierung von flachen Störstellen in Silicium 1977 angewandt^{127,128}). Von den Chalkogenen wurde lediglich für Schwefel in Silicium spezifische Photolumineszenzlinien (bei 1.144 eV, 1.115 eV, 1.086 eV) gefunden¹²⁹).

Für Untersuchungen an durch Chalkogentransport gewachsenen Germaniumkristallen erwies es sich als unbedingt erforderlich, die Proben mit einer abtragenden Glanzätze wie z.B. CP6 zu behandeln. Bei einfacher Oberflächenreinigung mit HF wurden oftmals deutlich geringere Peakintensitäten beobachtet.

Aus zahlreichen Messungen ging hervor, daß in den Spektren nahezu aller Tellur-transportierter Proben ein Peak bei 1693 nm bzw. 0.7321 eV auftrat. Daneben existierte oft eine wesentlich kleinere Linie bei 1700 nm bzw. 0.7291 eV. Die Peakintensitäten lagen bei stets gleichen Meßbedingungen im Bereich von 300-1000 Einheiten.

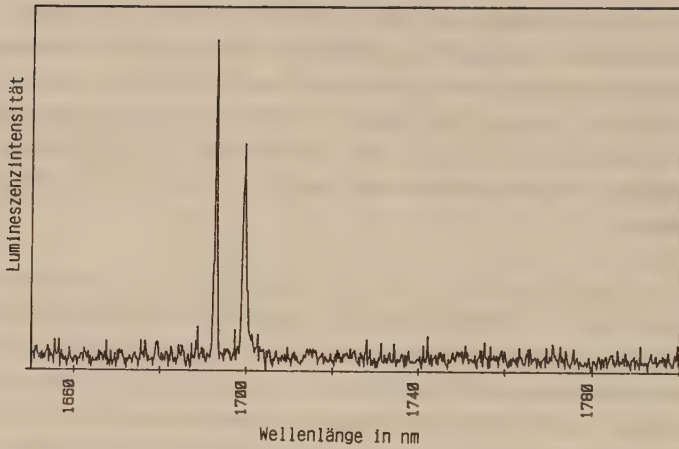


Abb. 61: Lumineszenz-Spektrum eines Tellur-dotierten Germaniumkristalls.

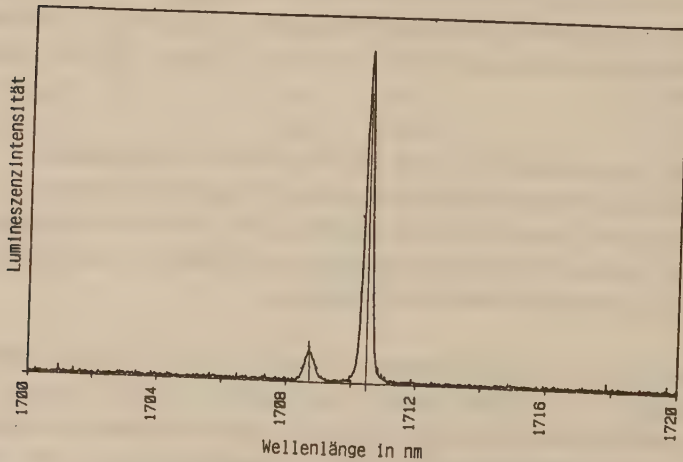


Abb. 62: Lumineszenz-Spektrum einer Selen-dotierten Germaniumprobe.

Eine Korrelation mit Versuchsparametern konnte nicht erreicht werden. Abb. 61 zeigt ein typisches Lumineszenzspektrum einer Tellur-transportierten Probe.

In den Spektren Selen-transportierter Kristalle war ebenfalls eine Linie stets vorhanden. Die Energie des emittierten Photons lag bei 1711 nm bzw. 0.7244 eV. Ein kleinerer Peak bei 1709 nm bzw. 0.7253 eV trat gelegentlich auf. In Abb. 62 ist ein typisches Spektrum einer Se-transportierten Probe zu sehen. Im Gegensatz zu Tellur-dotiertem Material war hier eine Korrelation mit dem Chalkogen-bedingten Druck während der Transportreaktion möglich (Abb. 63).

Bei gleichzeitigem Transport mit Schwefel und Selen war die Intensität der Linie bei 1711 nm deutlich größer, bei gleichzeitigem Transport mit Tellur und Selen dagegen kleiner als von der in Abb. 63 dargestellten Korrelationsgeraden her zu erwarten gewesen wäre.

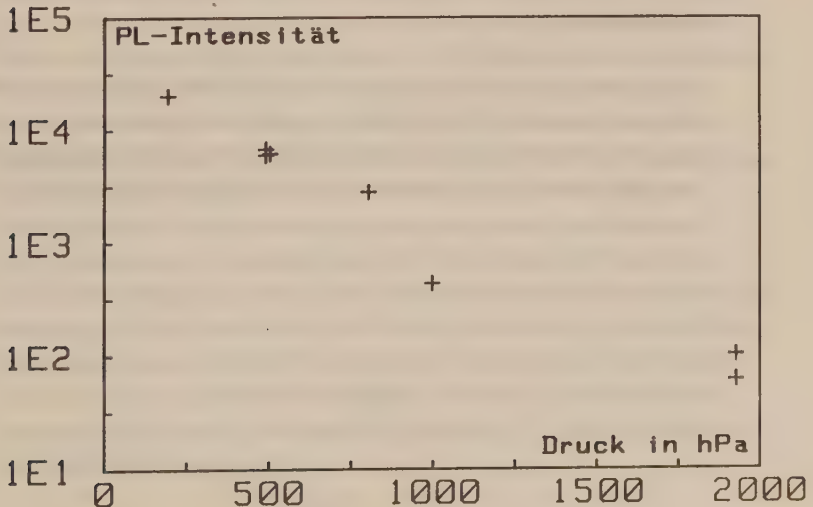


Abb. 63: Lumineszenzintensität der 0.7244 eV-Linie in Abhängigkeit vom Selen-bedingten Druck während der Transportreaktion.

Unter der Annahme, daß es sich bei den betrachteten Störstellen um substitutionelle, flache Donatoren handelt, kann man deren Bindungsenergien über die Differenz der Energie des gemessenen Übergangs und der Rekombinationsenergie freier Exitonen (1672.8 nm bzw. 741.0 meV) abschätzen¹²⁷⁾. Für die Hauptlinien in den jeweiligen Lumineszenzspektren ergeben sich nach dieser Methode folgende Energiewerte:

$$\text{Se: } E_i = 17 \text{ meV}$$

$$\text{Te: } E_i = 9 \text{ meV}$$

Sowohl in Schwefel-transportiertem als auch in Schwefel-diffundiertem Germanium gelang es nicht, eine bislang unbekannte Linie aufzufinden, die in allen Spektren solcher Proben auftritt.

Wie anhand bekannter, in vielen Proben auftretender Linien festgestellt werden konnte, bestand der Hauptteil der Verunreinigungen zumeist aus Phosphor (P_1 1679 nm bzw. 0.7382 eV) und insbesondere im Fall Jod-dotierter Proben aus Arsen (As_1 1676 nm bzw. 0.7396 eV).

Untersuchungen an abgeschreckten Proben ergaben Spektren mit sehr breiten Peaks bei 1660 nm und mit einer Halbwertsbreite von ca. 60 nm. Eine Auswertung in Hinsicht auf die betrachteten Linien bei 1693 nm, 1700 nm bzw. 1711 nm war in diesen Fällen nicht möglich.

8. Diskussion

Die Diskussion der vorliegenden Ergebnisse teilt sich in vier Bereiche. Zunächst wird auf die Notwendigkeit und den Sinn thermodynamischer Rechnungen eingegangen, dann das Kristallwachstum ausführlich behandelt, sowie auf die Diffusion eingegangen. Anschließend erfolgt die Diskussion des Störstelleneinbaus in Germaniumkristalle.

8.1. Thermodynamische Berechnungen

Die thermodynamischen Berechnungen sind ein wesentlicher Bestandteil der vorliegenden Arbeit. Aufgrund der sehr ausführlichen Behandlung der durchgeführten Rechnungen in Kap. 3 soll hier nur nochmals kurz auf die dabei wesentlichen Punkte eingegangen werden. Das von E. Sirtl entwickelte Schätzsystem ⁷⁾ konnte erneut erfolgreich eingesetzt werden. Durch die Weiterentwicklung gelang es, noch besser in Zusammenhang stehende Daten zu erheben. Für die nicht literaturbekannten Enthalpien der gasförmigen Germaniumdichalkogenide konnten sinnvolle Werte abgeschätzt werden. Die literaturbekannten Entropien standen bereits in gutem Einklang miteinander, wie Rechnungen zu deren Überprüfung aufzeigten. Erstmals wurden, basierend auf oben genannten Verfahren Wärmekapazitäten überprüft bzw. abgeschätzt. Die Ergebnisse sind bereits in Kap. 3 wiedergegeben. Mit Hilfe der homologisierten Daten wurden Gleichgewichtsrechnungen durchgeführt. Klar zu erkennen ist die Dominanz der Verbindungen GeY bzw. GeY₂. Nur im Fall des Tellur-Transports bekommt das Dichalkogen ebenfalls Bedeutung. Da der Reaktionsablauf neben der Energetik der möglichen Einzelreaktionen natürlich auch von der Konzentration der Spezies abhängt und die genannten Verbindungen jeweils um mehrere Größenordnungen häufiger in der Gasphase vorkommen, dürfte die Haupttransportreaktion folgende sein:



Daneben ist beim Transport mit Tellur sicherlich auch die direkte Reaktion von Germanium mit Chalkogen beteiligt.

Der klassische Transport mit Jod ist weit weniger eindeutig. Hier hängt es stark von Temperatur und Druck ab, ob die Reaktion vorwiegend über GeI_4 und GeI_2 abläuft oder über GeI_2 und Jod.

Ein Vergleich mit entsprechenden Transportsystemen von Silicium zeigt die großen Ähnlichkeiten auf. Es findet nur eine quantitative, aber keine qualitative Verschiebung der Transportbedingungen beim Übergang von Germanium zu Silicium statt. Relativiert auf die Schmelztemperatur der beiden Halbleiter ergeben sich fast identische Partialdrücke entsprechender Spezies. In den Abb. 4-6 wurden diese bereits gegenübergestellt. Die 500 K-Verschiebung der Abszissen ist zu beachten.

Die Berechnung der Gasphasenlöslichkeiten ermöglichte bereits relativ genaue Vorhersagen über geeignete Temperatur- und Druckbereiche für einen sinnvollen Transport und vor allem über die zu erwartende Transportrichtung.

Beim Chalkogentransport von Germanium und von Silicium findet stets ein Transport von der heißen zur kalten Scheibe statt - für den Transport mit Jod ließen sich, abhängig von den Bedingungen auch Bereiche vorhersagen und bestätigen, in denen der Transport von der kalten zur heißen Scheibe erfolgte. Wie den Ergebnissen zu entnehmen ist, entspricht die Transportrichtung in Bereichen, in denen der Transport über GeI_4 und GeI_2 stattfindet, der beim Chalkogentransport. Bei klarer Dominanz des Transports über GeI_2 und Jod findet dagegen eine Umkehrung der Transportrichtung statt. Das Transportverhalten entspricht dann dem altbekannten Transport von Übergangsmetallen mit Jod nach van Arkel und de Boer.

8.2. Kristallwachstum und -morphologie

Für die Ausbildung stabiler Oberflächenebenen ist ein vergleichsweise langsames vertikales Wachstum dieser Ebene in Bezug auf die anderen Kristallebenen verantwortlich. Die vertikale Wachstumsgeschwindigkeit einer kristallographischen Ebene hängt wiederum von

mehreren Faktoren ab ¹³⁰⁾;

- der Höhe der Oberflächenenergie der einzelnen Kristallebenen bzw. der Adsorptionsenergien
- der Zahl der Kristallisationskeime bzw. der Versetzungsdichte
- dem Vorhandensein von Verunreinigungen auf der Oberfläche.

Für ein Aufwachsen glatter Schichten ist ferner eine gewisse Mobilität der adsorbierten Moleküle auf der Oberfläche erforderlich. Nur dann kann das Wachstum regelmäßig an der nächsten Oberflächenstufe fortgesetzt werden.

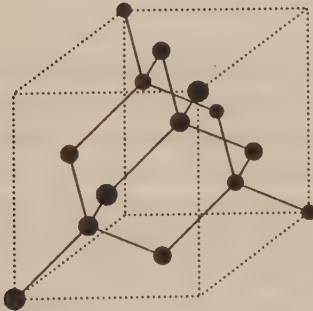


Abb. 64: Gitterstruktur des Germaniums.

Abb. 64 stellt die Gitterstruktur des Germaniums dar.

Wie zu erkennen ist, besitzen Atome in einer (111)-Ebene drei Bindungen in der Ebene und nur eine Bindung zu einem Atom der benachbarten (111)-Ebene. Die (111)-Ebenen liegen deutlich weiter auseinander als die (100)-Ebenen. Die (111)-Ebene ist daher die stabilste im Gitter und wächst im Normalfall am langsamsten. Laut Friedel¹³¹⁾ nimmt die Bedeutung der hkl-Flächen, die als Oberflächensegmente eines Kristalls auftreten mit abnehmendem Netzebenenabstand ab. Atome in der (100)-Oberfläche weisen keine Bindungen zu benachbarten Atomen der (100)-Ebene auf und sind bivalent.

8.2.1. Der Einfluß unterschiedlich schnellen Wachstums verschiedener Gitterebenen

Im Falle des Schwefel-, des Selen- und des Jodtransports von Germanium (und von Silicium) bildet sich eine Oktaeder-Gleichgewichtsform aus, die nur aus (111)-Flächen besteht (s. Kap.4). Wie sich rechnerisch leicht zeigen läßt, heißt das, daß die (110)-Ebene mindestens $\sqrt{3/2}$ mal und die (100)-Ebene mindestens $\sqrt{3}$ mal so schnell wächst wie die (111)-Ebene. Andernfalls würden sich abgeschrägte Oktaederkanten bzw. -spitzen ergeben (Abb. 65b).

Sowohl im Fall des Germaniumtransports als auch beim Transport von Silicium mit Tellur bilden sich Gleichgewichtsformen aus, die einem Würfel mit abgeschrägten Ecken entsprechen. Mit dem Programm "KRISTA" (s. Anhang) lassen sich Gleichgewichtsformen von Kristallen, die sich bei der Vorgabe bestimmter Wachstumsgeschwindigkeiten für die (100)-, die (110)- und die (111)-Ebene ausbilden, perspektivisch darstellen. Um einen, den realen Kristallen (Kap. 5) gleichenden Habitus zu erhalten, ist es notwendig, daß die (100)-Ebene mindestens $\sqrt{2}$ mal und die (111)-Ebene ca. 1,5 mal schneller wächst als die (100)-Ebene (s. Abb. 65c).

Besonders auffallend an diesen Kristallen, die bevorzugt (100)-Ebenen aufweisen, ist die Ausbildung quadratischer Strukturen auf den Kristalloberflächen, die gegen die ebenfalls nahezu quadratische Kristallfläche um 45° verdreht sind (Abb. 65d). Sowohl auf

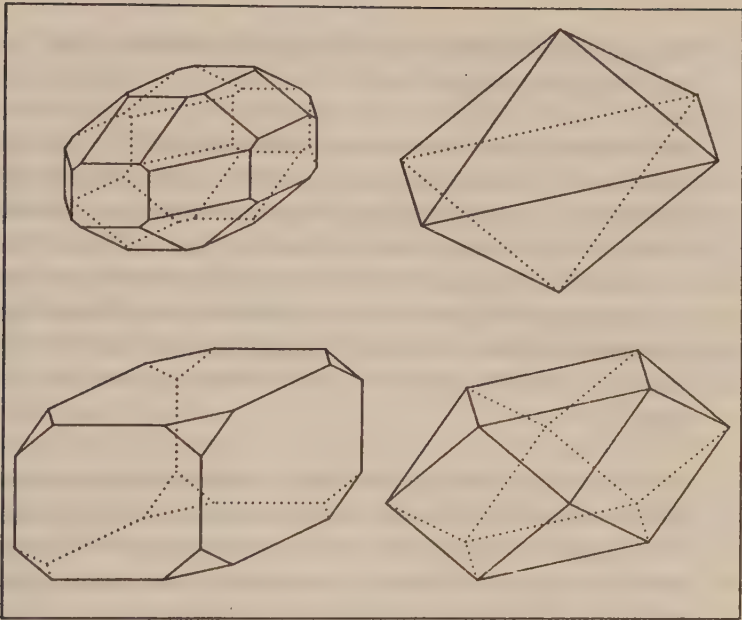


Abb. 65: Mit dem Programm "KRISTA" gezeichnete Gleichgewichtsformen die bei folgenden Verhältnissen der Wachstumsgeschwindigkeiten der (111)-, der (110)- und der (100)-Ebene entstehen: a) $1 : 1 : 1$, b) $1 : \sqrt{3/2} : \sqrt{3}$, c) $1,5 : \sqrt{2} : 1$, d) $\sqrt{4/3} : \sqrt{2} : 1$.

(111)- als auch auf (100)-Flächen verlaufen die Atomreihen, d.h. Reihen direkt gebundener Atome in (110)-Richtung. Wie mit LEED-Messungen an fehlorientierten Germaniumoberflächen festgestellt wurde¹³²⁾, bilden sich monoatomare Stufen auf der Oberfläche parallel zu diesen Atomreihen aus. Durch lokale Akkumulation solcher Monostufen könnten kleinere makroskopische Stufen in (100)-Richtung begründet werden. Bei den Stirnflächen der so entstandenen Wachstumsstufen handelt es sich um (111)-Flächen. Bei Betrachtung des Wachstumsmodells (Abb. 65d) kommt man zu der Schlußfolgerung, daß die Stufen in (111)-Richtung mindestens $\sqrt{4/3}$ mal langsamer als in der (100)-Richtung wachsen müssen, um solche Strukturen zu ermöglichen.

8.2.2. Ursachen für transportmittelabhängige Unterschiede in der Oberflächenmorphologie

Zum Verständnis der Änderung der Wachstumsgeschwindigkeiten bei Übergang vom Schwefel- bzw. Selen- zum Tellurtransport ist eine Betrachtung der Transportmitteladsorption auf den verschiedenen Kristalloberflächen erforderlich. Bereits die klassischen Versuche zur Kristallisation von NaCl aus wässriger Lösung mit und ohne Harnstoffzusatz zeigten, daß durch selektive Oberflächenbelegung ursprünglich schnell wachsender Flächen eine Änderung der Gleichgewichtsform (bei NaCl vom Würfel zum Oktaeder) herbeigeführt werden kann ¹³³⁾.

Wie erst kürzlich mittels core-level photoemission-Messungen nachgewiesen werden konnte, adsorbiert Schwefel in Brückenposition bivalent auf einer sauberen (100)-Ge-Oberfläche, d.h. Schwefel bildet zwei Bindungen zu zwei verschiedenen Oberflächen-germaniumatomen aus ¹³⁴⁾, was im Gegensatz zur Absorption auf der Si-(100)-Oberfläche ¹³⁵⁾ zu einer ideal abgeschlossenen (1x1)-Ge-Oberfläche führt. Bei S-Absorption auf (100)-orientiertem Silicium kommt es sehr leicht zum Eindringen des S in den Kristall, wie dies verstärkt auch bei Sauerstoffadsorptionsversuchen an Silicium bzw. Germanium festgestellt wurde ^{45,136)}. Die schwefelbedeckte Ge-Oberfläche ist im UHV gegenüber Restgasen sehr stabil. Weitere Studien zur Adsorption von H₂S auf zylindrischem Ge-Substrat bei 300K ⁷⁷⁾ zeigten gegenüber anderen kristallographischen Ebenen stark bevorzugte Schwefeladsorption auf der (100)-Fläche. Dabei wurde nicht zwischen Schwefel und SH-Gruppen unterschieden. Es ist bekannt, daß nach H₂S-Adsorption auf Silicium bzw. Germanium neben Schwefelatome auch SH-Gruppen und Wasserstoff auf der Oberfläche existieren ¹³⁷⁾. Da bei SH-Gruppen aufgrund ihrer Einwertigkeit keine ausgeprägte Bevorzugung der Adsorption auf (100)-Fläche anzunehmen ist (s. a. Verhalten der Halogene) kann man davon ausgehen, daß auch reiner Schwefel bevorzugt auf (100)-Fläche adsorbiert. Zur Selen- bzw. Tellur-Adsorption auf Germanium- bzw. Siliciumoberflächen sind bislang keine Untersuchungen bekannt, jedoch ist es

sehr wahrscheinlich, daß dabei ebenfalls Brückenbildung auftritt. Im Wasserstoff-haltigen Si: S: H-System wurde eine SH-Absorption auf (111)-orientierten Oberflächen unter Ausbildung einer (1x1)-Struktur gefunden¹³⁸⁾. Auf höhere Temperaturen und vergleichsweise hohe Chalkogendrucke sind die oben beschriebenen Verhältnisse allerdings nicht ohne weiteres übertragbar. Die Tatsache, daß bei Te-transportierten Kristallen die (100)-Ebene die stabilste ist, legt jedoch den Schluß nahe, daß erstens auch bei höheren Temperaturen und unter hohen Chalkogendrucke die Adsorption auf der (100)-Ebene energetisch günstiger ist und daß zweitens Tellur-Adsorption eine wesentlich höhere Stabilisierung dieser Flächen bewirkt als Schwefel- oder Selen-Adsorption.

Bei Transport von Germanium bzw. Silicium mit Jod bilden sich bevorzugt (111)-Flächen aus. Messungen zur Adsorption von Halogenen auf Ge und Si wurden mit Jod¹³⁹⁾, Brom^{140,141)}, Chlor^{141,142)} und Fluor¹⁴³⁾ durchgeführt. Halogenatome adsorbieren unselektiv auf (100)- und auf (111)-Oberflächen und führen dadurch im Gegensatz zur Adsorption von Tellur nicht zu einer Stabilisierung von (100)-Flächen. Während sich auf (111)-Oberflächen von Germanium eine (1x1)-Überstruktur ausbildet und jede freie Oberflächenbindung des Materials durch ein Halogenatom abgesättigt wird, bildet sich auf der (100)-Fläche eine (2x1)-Struktur aus. Ein symmetrisches Dimeres¹⁴⁴⁾, bestehend aus zwei Oberflächengermaniumatomen und zwei Halogenatomen sättigt vier freie Valenzen an der Germaniumoberfläche ab.

8.2.3. Der Einfluß der Vorratsscheibe

Wie bereits erwähnt, hängt die Güte der Epitaxieschichtoberfläche nicht allein von der Substratoberfläche ab, sondern ebenfalls von der Oberfläche der Vorratsscheibe. In diesem Zusammenhang ist darauf hinzuweisen, daß ein Transport von einer Vorratsscheibe, die eine andere Orientierung besitzt als die eingesetzte Substratscheibe relativ leicht gestört werden kann. Die Vorratsscheibenoberfläche dient zeitweilig als Substratoberfläche. Bei ungünstiger Orientierung und insbesondere bei langen Gegentransportzeiten wachsen

Einzelkristalle bzw. pyramidenförmige Strukturen auf, die nach Umkehr der Transportrichtung das Wachstum auf der Substratscheibe negativ beeinflussen können.

8.2.4. Die Fehlorientierung der Substratscheibe

Die Abhängigkeit des Kristallwachstums bzw. der Stufenbildung¹⁴⁵⁾ von der Fehlorientierung des Substrats beim Wachstum von Silicium-, Germanium- und Galliumarsenidkristallen durch Gasphasenabscheidung (chemical vapor deposition, CVD) oder Flüssigphasenepitaxie (liquid phase epitaxy, LPE) war Gegenstand einiger Untersuchungen¹⁴⁶⁻¹⁵⁴⁾. In den untersuchten Systemen waren die (111)-orientierten Flächen diejenigen mit den niedrigsten Oberflächenenergien und daher die stabilsten. Die glattesten und fehlerfreiesten Oberflächen wurden mit leicht von der (111)-Orientierung abweichenden Substraten erhalten. Bei Wachstum auf (100)-orientierten Substraten spielte die Fehlorientierung eine untergeordnete Rolle.

Zur näheren Untersuchung solcher Effekte wurden mit LPE und GaAs-Substraten, deren Oberflächen sphärisch geschliffen und poliert worden waren, Versuche durchgeführt^{152,154)}. Es ergaben sich deutliche Abhängigkeiten nicht nur von der Stärke der Fehlorientierung, sondern auch von der Ausrichtung im Kristallgitter, deren Richtung durch die Lage der nächsten niedrigindizierten Ebene im Gitter, die man bei Drehung des Kristalls in der betrachteten Richtung erreicht, beschrieben werden kann. Bei Verwendung von (111)-orientiertem Substrat empfiehlt sich eine Fehlorientierung in Richtung auf die nächstgelegene (110)-Richtung^{146,147)}.

H. Matthes¹⁵³⁾ erklärt die Vorteile der Substratfehlorientierung bei der Epitaxie durch die Verkleinerung des Verhältnisses von lateralem zu Dickenwachstum. Bei exakt zur kristallographischen Ebene ausgerichteten Substraten findet er besonders hohe laterale Wachstumsraten, was zu ungleichmäßiger Dotierung und Verunreinigungsanreicherung führen kann. Nach theoretischen Betrachtungen von Cabrera und Coleman¹⁵⁵⁾ sollte bei exakt parallel zur kristallogra-

phischen Ebene ausgerichteten Substratscheiben bei der Epitaxie kein Stufenwachstum auftreten.

Die bei eigenen Versuchen erhaltenen Oberflächenstrukturen lassen sich gut mit Ergebnissen von W. Appel bzgl. LPE-Experimenten mit GaAs vergleichen ¹⁵⁴). Appel kristallisierte Galliumarsenid aus einer Wismutlösung auf sphärisch poliertem GaAs-Substrat und erhielt sehr ähnliche Ergebnisse. Lediglich die Abnahme der Stufenbildungstendenz in Richtung auf die nächste (110)-Ebene mit zunehmender Fehlorientierung, wie sie im Falle des Transport von Ge mit Jod zu beobachten ist, wurde dort nicht beobachtet. Die Oberflächenstrukturierung wurde mit Hilfe der periodic bond chain (PCB)-theory ¹⁵⁶⁻¹⁵⁸) beschrieben. PCBs sind als Ketten nächst-benachbarter Atome definiert. Je mehr PCBs in einer kristallographischen Ebene liegen, desto stabiler ist diese. Für Kristalle mit Diamantstruktur wie Germanium enthält die (111)-Ebene drei, die (110)-Ebene eine und die (100)-Ebene keine PCBs. Daraus läßt sich ableiten, daß (111)-Flächen glatt, (110)-Flächen gestuft und (100)-Flächen gekinkt sein sollten. Dies stimmt mit den von W.Appel erhaltenen Oberflächenstrukturen gut überein.

Im Gegensatz zu dieser Theorie stehen allerdings die Ergebnisse beim Transport von Ge mit Tellur. Die Abhängigkeit der Facetten- bzw. Stufenmorphologie ist trotz (100)-Orientierung eindeutig fehlorientierungsabhängig. Bei exakter Ausrichtung bilden sich nach der PCB-Theorie nicht zugelassene, glatte Facetten (Abb. 36). Eine Erklärung hierfür liefert Mutaftschiev ^{159,160}). Er begründet thermodynamisch die Rauigkeit von Kristalloberflächen als Folge freier Oberflächenvalenzen: Sind alle in einer Fläche existierenden Bindungen frei bzw. nicht abgesättigt, so erhält man eine gekinkte Oberfläche. Ab 50%iger Absättigung der theoretisch möglichen, freien Bindungen wird die Oberfläche glatt. Die ausreichende Belegung der (100)-Flächen mit Chalkogenatomen könnte somit zu einer glatten Fläche führen. Da Oberflächenfremdatome in der Theorie von Hartman und Perdok ¹⁵⁶⁻¹⁵⁸) nicht berücksichtigt werden können, erklärt dies die beschriebene Diskrepanz.

Bei Verwendung fehlorientierter Substrate ist eine Ausrichtung der Fehlorientierung auf die nächstgelegene (110)-Ebene zu empfehlen. Dabei kommt es zum Auftreten von geradlinigen Stufen deren Stirnflächen, die ebenfalls (111)-Ebenen darstellen in einem stumpfen Winkel zur Oberfläche stehen (Abb. 66a). Bei Ausrichtung der Fehlorientierung in Richtung auf die nächstgelegene (211)-Ebene treten dagegen spitzwinkelige Stufen auf, welche laut Sirtl ⁷⁾ zwar ein energetisch günstigeres Wachstum ermöglichen, da zum konstruktiven Gitteraufbau nur ein Teilchenstoß nötig ist (bei stumpfwinkligen Stufen sind zwei Stöße erforderlich), das aber auch sehr leicht durch Anlagerung eines Chalkogenatoms gestört werden kann. Darüber hinaus ergeben sich in diesem Fall durch offene Dreiecke charakterisierte, weniger glatte Oberflächen, wie die durchgeführten Versuche zeigen.

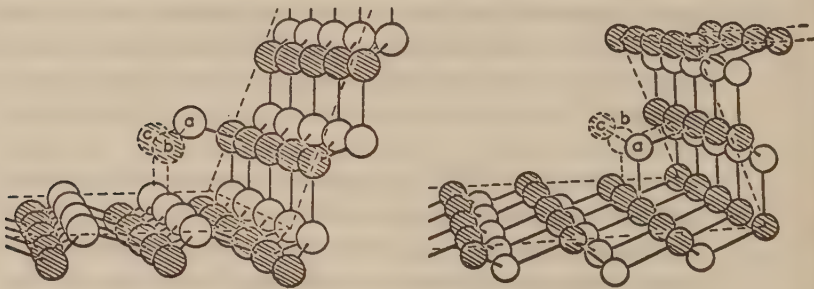


Abb. 66: Anlagerung von Gitterbausteinen am Germanium- bzw. Siliciumgitter nach E. Sirtl ⁷⁾.

Darüber hinaus ist eine fehlorientierungsmäßig entsprechend orientierte Vorratsscheibe (180° -Ausrichtung) der Vergrößerung der sich ausbildenden Facette förderlich.

Der Grund für dies verstärkte Facettenwachstum bei einer 180° -Ausrichtung ist vermutlich darin zu suchen, daß hier kaum eine Abstandsveränderung während des Wachstums auftritt (Abb. 67), während bei allen anderen Stellungen der Scheiben zueinander mit dem Facetten-

wachstum auch eine Abstandveränderung zwischen den Scheiben und damit verbunden ein langsamerer Transport bei größerem bzw. ein schnellerer Transport bei kleinerem Abstand an diesen Stellen stattfindet.

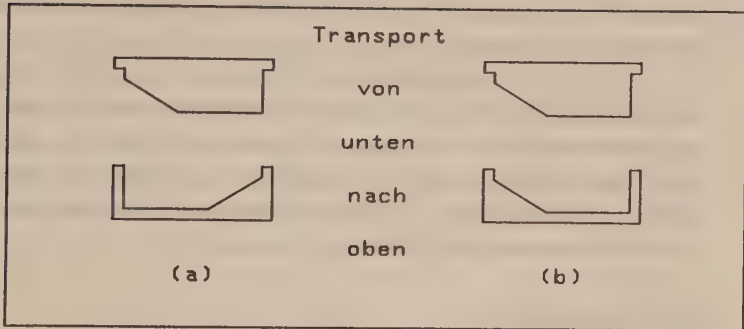


Abb. 67: Schematische Darstellung der Facettenbildung a) bei 0°-Ausrichtung und b) bei 180°-Ausrichtung von Substrat und Vorratsscheibe.

8.3. Diffusionsdotierung

Bei der Dotierung über Diffusion (Kap. 6) blieb die Oberfläche der eingesetzten, polierten Scheiben nahezu unverändert, sofern Konvektion in der Ampulle durch Positionierung einer Quarzscheibe in geringem Abstand über der Scheibenoberfläche unterbunden wurde und die eingesetzte Chalkogenmenge nicht zu hoch war, bzw. ein Germanium-Opferkristall zusätzlich in die Ampulle eingebracht wurde. Wie die rechnerische Auswertung der über Spreading-Resistance-Messungen bestimmten Dotierprofile zeigt, stimmen die in der Literatur angegebenen Diffusionskoeffizienten nur größenordnungsmäßig mit den erhaltenen überein.

Der Fall der Tellur-Diffusion in Germanium bedarf einer getrennten Diskussion:

Tyler¹⁰⁾ dotierte einerseits über die Schmelze, wobei er größere

Probleme mit der Flüchtigkeit des Tellurs bei Temperaturen über 1193 K hatte und über Diffusion. Nähere Erläuterungen zur Diffusion macht er nicht - er zitiert eigene, unveröffentlichte Arbeiten! Tarasova ²⁴⁾ erhält sein Material über einen horizontalen Rekristallisationsprozeß. Nähere Einzelheiten sind nicht beschrieben. Pearton ^{14,15)} erhält "Tellur-dotiertes" Material über 8-10-stündige Diffusion. Aufgrund des kleinen Diffusionskoeffizienten von Tellur (ca. 10^{-11} cm²/s) in Germanium dürfte dabei nur eine äußerst dünne Schicht dotiert worden sein. Die mittlere Diffusionstiefe liegt unter den angegebenen Bedingungen bei weniger als 5 µm. Da gleichzeitig ablaufende Abtragung des Materials durch GeTe- und GeTe₂-Bildung im Gasstrom kaum verhindert werden kann, sind entsprechende Tellur-Diffusionsversuche kritisch zu sehen.

8.4. Störstelleneinbau

Der Gehalt des bei Transportreaktion bzw. bei Diffusion aufgenommenen Chalkogens bzw. die (druckabhängige) Chalkogenlöslichkeit in Germanium läßt sich auf unterschiedliche Arten ermitteln:

- 1) Der Gesamtgehalt von Chalkogen im Kristall läßt sich nur durch physikalisch-analytische Methoden wie Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) und Massenspektrometrie (MS) nachweisen. Bei der NAA wird über die gesamte Kristallzusammensetzung gemittelt. Da die Proben meist oberflächennahe Anreicherungen an Chalkogenen aufweisen, wurden vergleichsweise hohe Werte erhalten. Die Massenspektrometrie arbeitete oftmals nahe der Nachweisgrenze und lieferte stark streuende Werte. Routineverfahren wie die Induction Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry ICP-AES konnten aufgrund der zu geringen Chalkogenkonzentration nicht angewandt werden.
- 2) Zur Bestimmung des elektrisch aktiven Chalkogenanteils in Germanium stehen dagegen mehrere Methoden zur Verfügung:
 - Widerstandsmessungen
 - Hall-Messungen
 - DLTS-Messungen

8.4.1. Übersicht über die Meßergebnisse

In Tab. 23 sind die über unterschiedliche Verfahren bestimmten Chalkogenkonzentrationen gegenübergestellt.

	NAA	MS	R	Hall-Effekt	DLTS
S	-	$1 \cdot 10^{15}$ $1 \cdot 10^{16}$	$2.5 \cdot 10^{14}$ $2 \cdot 10^{15}$	-	$2.4 \cdot 10^{12}$
Se	$5 \cdot 10^{16}$ $1 \cdot 10^{17}$	$1 \cdot 10^{16}$ $1 \cdot 10^{17}$	$5.5 \cdot 10^{14}$ $1.5 \cdot 10^{16}$	$1 \cdot 10^{16}$	$3 \cdot 10^{13}$ $4 \cdot 10^{14}$
Te	$2 \cdot 10^{15}$ $5 \cdot 10^{16}$	$1 \cdot 10^{15}$ $1 \cdot 10^{16}$	$7 \cdot 10^{13}$ $1.5 \cdot 10^{15}$	$6 \cdot 10^{14}$	$5 \cdot 10^{13}$ $2 \cdot 10^{14}$

Tab. 23: Chalkogenkonzentrationen in cm^{-3} wie sie mit den angegebenen Methoden in den meisten Germaniumkristallen gefunden wurden.

Wie eindeutig zu erkennen ist, ist die Chalkogenkonzentration in Selen-transportierten Proben am höchsten. Bei Gegenüberstellung von Meßverfahren zur Bestimmung des Gesamtgehalts an Chalkogen (NAA, MS) und Methoden zur Bestimmung des elektrisch aktiven Anteils (Widerstand, Hall-Effekt) kann gesagt werden, daß der elektrisch aktive Anteil zwar deutlich aber nicht sehr viel niedriger ist als der Gesamtgehalt an Chalkogen. DLTS-Analysen bestimmen die Konzentration an Störstellen eines bestimmten Energieniveaus und ergeben daher niedrigere Werte als Widerstands- oder Hall-Effekt-Messungen.

8.4.2. Abhängigkeit des Chalkogeneinbaus vom Transportdruck

Auffällig ist die Druckabhängigkeit der Konzentration elektrisch aktiver Störstellen: DLTS-Messungen an Selen- und Tellur-dotiertem Material ergaben in Teilbereichen einen Konzentrationsabfall aktiver Zentren mit steigendem Chalkogendruck ! Dieser Umstand wird für den

Fall Selen-transportierten Materials von Widerstands- und Lumineszenz-Messungen bestätigt. Letztere lassen zwar keine Absolutaussage über die Chalkogenkonzentration zu und wurden deshalb nicht in Tab. 23 aufgenommen, ermöglichen aber über die Photolumineszenzintensität charakteristischer Linien einen relativen Vergleich von unter unterschiedlichen Drücken gewachsenen Proben (Abb. 63 in Kap. 7.7).

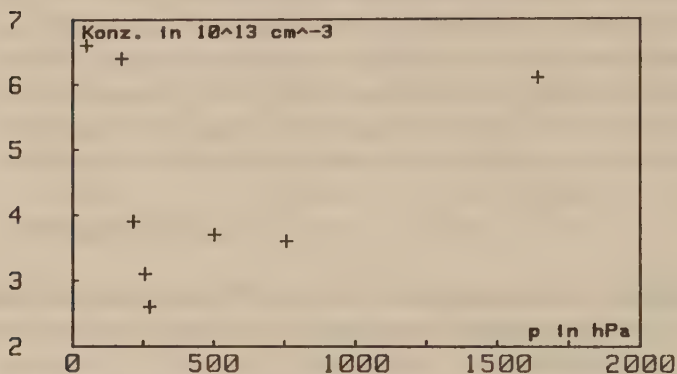


Abb. 68: Aus DLTS-Messungen bestimmte Tellur-relevante Störstellenkonzentration der 60 meV-Störstellen in Germanium.

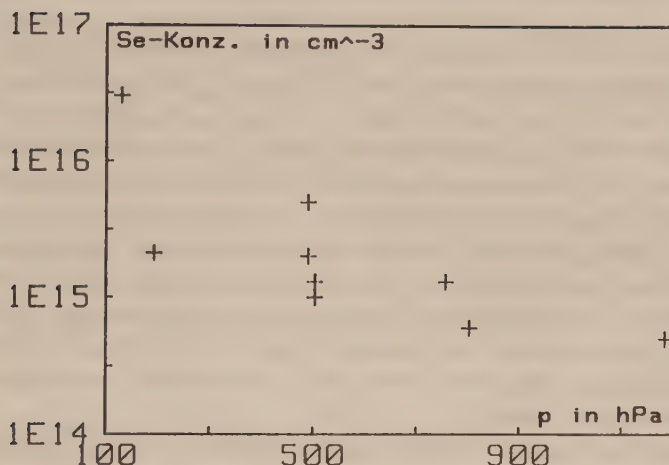


Abb. 69: Aus Widerstandsmessungen bestimmte Selenkonzentration in Germanium.

Abb. 68 zeigt druckabhängig die aus Selen DLTS-Messungen an Tellur-dotiertem Material bestimmten Konzentrationen der Störstellen in 0.80 eV Abstand vom Leitungsband und Abb. 69 die aus Widerstandsmessungen errechneten Selen-Konzentrationen in Selen-transportierten Proben.

Für den Fall Schwefel-dotierten Siliciums wurden kürzlich ähnliche Ergebnisse gefunden ¹⁶¹⁾. Nach Lumineszenzmessungen wurden die Intensitäten der 1320 nm-Linie den über Implantation definierten Schwefelkonzentrationen gegenübergestellt. Dabei ergab sich zwar im Bereich bei $8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ein Anstieg, darüber aber ein deutlicher Abfall der Intensität mit Zunahme der Konzentration. Eine Aufklärung der Ursachen gelang bisher nicht.

8.4.3. Vergleiche mit Silicium und mit diffusionsdotiertem Material

Pearton^{14,15,17)} gibt für seine diffusions-dotierten Proben DLTS-Störstellenkonzentrationen von $7 \cdot 10^{10} - 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, Larsson⁴⁾ $6 \cdot 10^{14} - 9 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ und Tyler¹⁰⁾ $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ an. Weitere Messungen zur Bestimmung der Chalkogenkonzentration in Germanium sind nicht bekannt. Aufgrund der geringen Menge Chalkogen in den Germaniumproben und der schwierigen Bestimmung des Gesamtchalkogengehalts ließ sich keine Korrelation zwischen Chalkogengehalt und Transportdruck finden. Da jedoch basierend auf den Erfahrungen mit dem Chalkogentransport von Silicium nicht davon ausgegangen werden kann, daß der Gesamtchalkogengehalt mit steigendem Druck sinkt, ist anzunehmen, daß lediglich der aktive Anteil an Chalkogenstörstellen mit steigendem Druck abnimmt.

Verglichen mit Chalkogendotierungsversuchen mit Silicium handelt es sich um sehr geringe Chalkogenkonzentrationen. Im Silicium betragen die maximalen Löslichkeiten für Schwefel $2,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, für Selen $1,4 - 1,8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und für Tellur $1,1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ²⁾, d.h. Schwefel ist am besten, Tellur am schlechtesten in Silicium löslich. Die Unterschiede zwischen der Löslichkeit der einzelnen Chalkogene sind jedoch gering.

Hierin liegt, neben der insgesamt geringeren Chalkogenlöslichkeit in Germanium der Hauptunterschied bei Betrachtung der Chalkogenlöslichkeiten.

Die Chalkogenanalyse in Silicium erfolgte mittels ICP-AES^{2,8,9,84)} mit IR^{2,4,94-101)}, mit Widerstandsmessungen⁸⁴⁾ mit Hall-Effekt-Messungen¹⁶²⁾ und mit DLTS¹⁶³⁾.

Die ICP-AES-Messungen erfaßten den Gesamtgehalt an Chalkogen, der ca. um den Faktor 2 bis 5 höher lag, als bei Untersuchungen der gleichen Proben mit IR. Dies stimmt gut mit Messungen des Gesamtgehaltes bzw. des elektrisch aktiven Chalkogens in Germanium überein. Widerstandsmessungen an Siliciumproben ergaben im Vergleich mit IR-Bestimmungen etwas geringere Konzentrationen^{84,101)}. Dieser Effekt wurde mit steigendem Transportdruck etwas größer, was mit der Tatsache zu erklären ist, daß Widerstandsmessungen nur Informationen über die Differenz zwischen Donator- und Acceptorkonzentration

liefern können. In Germanium führten IR-Messungen, vermutlich bedingt durch die geringere Chalkogenkonzentration nicht zum Erfolg, weshalb ein entsprechender Vergleich hier nicht möglich ist. Eine Gegenüberstellung zwischen Hall-Effekt-Meßergebnissen, die nur Donatoren (bzw. nur Acceptoren) erfassen und Widerstandsmessungen führte hier lediglich zu minimalen Unterschieden.

Die mittels DLTS bestimmten ¹⁶³⁾ Störstellenkonzentration für Schwefel, Selen und Tellur in Chalkogentransportiertem Silicium nahmen mit steigenden Druck zu ¹⁶⁴⁾. Die Störstellenkonzentrationen die Chalkogenatomen bzw. Chalkogenpaaren (nicht für Tellur) zugeordnet wurden, bewegten sich in folgenden Bereichen:

Si : S	$2 \cdot 10^{13} - 2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$
Si : Se	$1 \cdot 10^{13} - 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
Si : Te	$5 \cdot 10^{14} - 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

8.4.4. Energieniveaubestimmungen

Das Hauptaugenmerk bisheriger Untersuchungen galt der Bestimmung der Chalkogen-bezogenen Störstellenniveaus in der Bandlücke an diffusionsdotiertem Material ¹⁰⁻²⁴⁾. Zur Bestimmung dienten im Wesentlichen DLTS und Photoleitfähigkeitsmessungen. In Abb. 70 sind die literaturbekannten, den Chalkogenen in Germanium zugeordneten Energieniveaus mit an eigenem Material bestimmten verglichen. Dabei wurde zwischen diffundiertem und transportiertem Material unterschieden.

Da DLTS-Messungen auf der Kapazitätsänderung der Raumladungszone einer Schottky-Diode beruhen und diese nur oberflächennahe Bereiche berührt, sollte kaum ein Unterschied zwischen diffusionsdotiertem und transportiertem Material in Hinsicht auf die Energiebestimmung

	Ge : S	Ge : Se	Ge : Te
Energieniveaus in meV			50
	104		110 110 80 93 60
		140 140	80
	180		200 190
	210		
	250		230
	280 280	280 300 280 268	270
			300 310 336
		512	
	590		
Lit.	10) 14) 4)	10) 17) 19) 4)	10) 15) 24) 4)

Abb. 70: Chalkogen-relevante Energieniveaus in der Bandlücke von Germanium.

der Störstellenniveaus festzustellen sein. In dem durch Transport hergestellten Material wurden allerdings mehr Störstellenniveaus gefunden, was auf eine höhere, gemessene Störstellenkonzentration und somit eine größere Empfindlichkeit zurückzuführen sein dürfte. Eine besondere Position nimmt Tellur-dotiertes Material ein. Nach Reinigung der Oberfläche durch eine abtragende Ätze kann bei diffusionsdotiertem Material die Tellur-Konzentration in der Raumladungszone sehr gering sein.

Bei Vergleich der Energieniveaus, die von verschiedenen Arbeitsgruppen bestimmt wurden, sind deutliche Unterschiede festzustellen. Bei DLTS-Messungen können durch Wahl unterschiedlicher Messparameter und unterschiedlicher theoretischer Behandlung der Störstelle, z.B. in Hinsicht auf den Ladungszustand durchaus unterschiedliche Werte für die gleiche Störstelle ermittelt werden. In dieser Hinsicht genauer sind optische Messungen, da hier die für eine Störstellen-Ionisie-

nung notwendige Energie anhand der Wellenlänge des absorbierten Photons eindeutig festgelegt ist.

K. Larsson ⁴⁾ kann aufgrund von Beleuchtungsexperimenten und Vergleichen mit Studien über Chalkogene in Silicium zu dem Schluß, daß es sich bei den Chalkogenen in Germanium um isolierte Doppeldonatoren handeln müsse. Schwefel und Selen bilden demnach im ungeladenen Zustand Energieniveaus bei ca. 280 meV aus. Der geladenen Spezies S^+ bzw. Se^+ wurden Energiezustände in der unteren Bandhälfte zugeordnet (s. Abb. 69), die allerdings bislang lediglich mit Photoleitfähigkeitsmessungen, nicht aber mit DLTS gefunden wurden. Die "flacheren" Energieniveaus konnten nicht erklärt werden. Beim Tellur liegen laut Larsson beide Energieniveaus des Doppeldonators in der oberen Bandhälfte und wurden auch mit DLTS nachgewiesen. Die von einigen Arbeitsgruppen bestimmten Chalkogenniveaus in Silicium wurden erst kürzlich gegenübergestellt ⁴⁾. Sie befinden sich, verglichen mit dem Niveau in Germanium absolut gesehen in einem größeren Abstand von der Bandkante; bezogen auf den Bandabstand (Si 1.1 eV, Ge 0.7 eV) ist der prozentuale Abstand von der Bandkante allerdings deutlich geringer.

Neben dem isolierten Chalkogenatomen, die sich auf substitutionellen Plätzen befinden, existieren auch Chalkogenpaare bzw. -komplexe ²⁻⁴⁾. Den neutralen Chalkogenpaaren in Silicium wurden Energieniveaus zugeordnet, die bei Vergleich den "flacheren" Chalkogenrelevanten Niveaus in Germanium entsprechen könnten.

9.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Übertragung des "Sandwich-Transport-Verfahrens" auf die speziellen Bedingungen beim Transport von Germanium mit Chalkogenen und dessen Weiterentwicklung beschrieben. Es gelang einkristalline Germaniumschichten ohne makroskopische Defekte und mit weitgehend glatten Oberflächen bis zu einer Stärke von 1.3 mm und einem Durchmesser von 26 mm zu erzeugen, wie sie für physikalische Untersuchungen der beim Transport eingebauten Störstellen benötigt wurden. Es wurden allgemeine Studien zur Kristallmorphologie durchgeführt und Vergleiche mit Silicium angestellt. Der Tellurtransport von Germanium lieferte die qualitativ hochwertigsten Kristalle. Zur Optimierung des Wachstumsprozesses in Hinsicht auf Kristallmorphologie, Wachstumsrate und Störstellenkonzentration wurde die Abhängigkeit von zahlreichen Versuchsparametern sowie der Einfluß der Orientierung bzw. Fehlorientierung der eingesetzten Kristalle untersucht.

Ausführliche thermodynamische Berechnungen schufen die Grundlage für die Wahl entsprechender Versuchsparameter. Hierbei war die Schaffung eines in sich konsistenten Systems an thermodynamischen Daten ausreichender Verlässlichkeit auf der Basis entsprechender Schätzmethoden hilfreich. Es konnten beachtliche Ähnlichkeiten zwischen den jeweiligen Germanium- und Silicium-Transportsystemen festgestellt werden. Die experimentell bestimmten Transportraten wurden auf der Basis der schon erwähnten thermodynamischen Rechnungen in den Rahmen der Schäferschen Studien zum quantitativen Materialtransport gestellt. Unter Berücksichtigung sowohl der experimentell bedingten Beschränkungen als auch der physikalisch festlegbaren Transportbedingungen konnte eine zufriedenstellende Beschreibung der Systeme gegeben werden. Die Transportraten sind wie im Falle Silicium beim Transport mit Tellur am höchsten, mit Schwefel am geringsten.

Zu Zwecken der Vergleichbarkeit mit Arbeiten anderer Autoren wurden auch Diffusionsversuche durchgeführt und entsprechende Diffusions-

koeffizienten für Schwefel, Selen und Tellur in Germanium abgeschätzt.

Die Chalkogenlöslichkeit ist in Germanium deutlich geringer als in Silicium: Dotierstoffkonzentrationen bis $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ wurden im Extremfall erreicht. Dabei ist im Unterschied zum Silicium, in dem Schwefel am besten und Tellur am schlechtesten löslich ist, in Germanium die Selenlöslichkeit am höchsten, die Tellurlöslichkeit aber wiederum am geringsten. Überdies ist auch hier nur ein geringer Anteil des eingebauten Chalkogens elektrisch aktiv.

Mehrere, im Falle des Siliciums bewährte physikalische Meßmethoden arbeiteten aufgrund der im Falle des Germaniums geringeren Konzentrationen elektrisch aktiven Chalkogens an der Nachweisgrenze. So verliefen IR-Untersuchungen - ganz im Gegensatz zu Silicium - ergebnislos. Teils in diffusions-, teils in wachstumsdotiertem Material konnten mittels DLTS den Chalkogenen zuzuschreibende Energieniveaus ermittelt werden. Photolumineszenz-Messungen führten zur Auffindung bislang unbekannter, in entsprechendem Material aber stets auftauchender Emissions-Linien.

Die sehr eingehenden Ansätze zur physikalischen Charakterisierung der erhaltenen Proben haben demnach gezeigt, daß sich an die vorliegenden Untersuchungen eine Zahl sehr aufwendiger weiterer Studien in dieser Richtung anschließen müssen. Im Gegensatz zu den bei den thermodynamischen wie auch kristallmorphologischen Untersuchungen festgestellten bedeutenden Ähnlichkeiten im Verhalten der beiden Halbleiter scheint des Störstellengeschehen im Kristall mit größeren Abweichungen aufzuwarten. Dies kann überhaupt erst durch die Erkenntnisse aus jüngster Zeit verstanden werden. Danach haben die grundsätzlichen Diffusionsvorgänge im Halbleiterkristall überwiegend im Falle des Germaniums einen leerstellenbedingten, bei Silicium jedoch einen durch Eigenzwischengitteratome getragenen Mechanismus zur Grundlage. Daraus ergeben sich grundsätzliche Unterschiede im Verhalten von Störstellen im Sinne verschiedener Formen der Komplexbildung im Gitter.

10. Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1985-1987 in der Heliotronic GmbH, Burghausen unter der Anleitung von Prof.Dr. Erhard Sirtl durchgeführt und von der Chemitronic GmbH, Burghausen unterstützt.

Herrn Prof. Sirtl, meinem verehrten Doktorvater, möchte ich ebenso wie den Herren Dr.C.Holm und Dr.P.Wagner (Heliotronic) herzlich für die Unterstützung und für die gute Betreuung meiner Arbeit, sowie viele anregende Diskussionen danken.

Mein Dank gilt auch Herrn Prof.E.E.Haller (Universität Berkeley) und Frau Dr.E.Bauser (Max-Planck-Institut für Festkörperforschung (MPI-FKF), Stuttgart) für die Proben von ultrareinem bzw. sphärisch poliertem Germanium, sowie den Herren Dr.Brehm und Kösters (Wacker-Chemitronic) für das Sägen und Polieren der Germaniumscheiben. Für Unterstützung seitens der Analytik sei insbesondere den Herren Dr.H.Seiter, Dr.P.Wagner, Dr.J.Hage und H.Führer (alle Heliotronic), Dr.P.Stallhofer (Wacker-Chemitronic) und Dr.R.Oeder (Wacker-Chemie) gedankt.

Die Erbringung weiterer analytischer Daten verdanke ich bei Neutronenaktivierungs-Analysen Herrn Dr.Stärck (Technische Universität, München- Garching), bei Spreading-Resistance-Messungen Herrn Bleier (IFT der Fraunhofer-Gesellschaft, München), bei DLTS-Messungen den Herren Dr.G. Pensl und G.Roos (Universität Erlangen) und bei Lumineszenz-Messungen Herrn Dr.J.Weber (MPI-FKF, Stuttgart).

Nicht zuletzt sei Frau A.Kluge für ihren nimmermüden Einsatz beim Abfassen der vorliegenden Arbeit gedankt.

11. Literatur

- 1) N.Sclar, J.Appl.Phys. 52 (1981) 5207
- 2) P.Wagner, C.Holm, E.Sirtl, R.Oeder, W.Zulehner in
"Festkörperprobleme XXIV, Advanced in Solid State Physics",
Braunschweig (1984) 191
- 3) H.G.Grimmeiss, E.Janzen in "Deep Centers in Semiconductors", ed.
S.T.Pantelides, New York, London, Paris, Montreux, Tokyo (1985) 87
- 4) K.Larsson, "Optical and Electrical studies of Chalkogen Doped
Silicon and Germanium", Dissertation Lund (1986)
- 5) E.Sirtl, Z.Naturforsch. 18a (1963) 884
- 6) E.Sirtl, J.Phys.Chem.Solids 24 (1963) 1285
- 7) E.Sirtl, Habilitationsschrift, München 1967
- 8) C.Holm, Dissertation München 1981
- 9) C.Holm, E.Sirtl J.Cryst.Growth 54 (1981) 253
- 10) W.W.Tyler, Phys.Chem.Solids 8 (1959) 59
- 11) V.D.Ignatkov, V.E.Kosenko, Sov.Phys.Sol.State 3 (1961) 65
- 12) S.M.Sze, J.C.Irvin, Solid State Electron 11 (1968) 599
- 13) H.Schäfer, M.Trenkel, Z.anorg.allg.Chem 458 (1979) 234
- 14) S.J.Pearton, Aust.J.Phys. 35 (1982) 53
- 15) S.J.Pearton, A.J.Tavendale, J.Appl.Phys. 54 (1983) 820
- 16) J.A.Armstrong, W.W.Tyler, H.H.Woodbury, Bull.Amer.Phys.
Soc. 2 (1957) 265
- 17) S.J.Pearton, Solid State Electron. 25 (1982) 499
- 18) N.P.Palaio, S.J.Pearton, E.E.Haller, J.Appl.Phys. 55 (1984) 1437
- 19) Ju.A.Osipjan, V.M.Prokopjenko, V.J.Taljanskii, Zh.Eksp.Theor.Fiz. 87
(1984) 269
- 20) V.D.Ignatkov, V.E.Kosenko, Sov.Phys.Sol.State 4 (1962) 1193
- 21) K.D.Glinchuk, N.M.Litovchenko, E.G.Miselyuk, Sov.Phys.Solid State 5
(1963) 690
- 22) G.Susila, Proc.Nud.Phys.Solid State Phys.Symp. 13th 3 (1969) 411
- 23) J.W.Cleland, J.H.Crawford jr., Phys.Rev.B 1 (1970) 713
- 24) I.M.Tarasova, I.P.Guznova, B.I.Beglov, Fiz.Elektron. (Lvov) 14
(1977) 43
- 25) H.Schäfer, Z.anorg.allg.Chem. 400 (1973) 242
- 26) H.Schäfer, "Chem.Transportreaktionen", Weinheim 1962

- 27) H.v.Wartenberg, Z.anorg.allg.Chem. 265 (1951) 186
- 28) B.Morcher, Dissertation Münster 1956
- 29) R. D. Schnell, F.J.Himpel, A. Bogen, D.Rieger, W.Steinmann,
Phys. Rev. B 32 (1985) 8052
- 30) H.Oppermann, Wissensch. und Fortschr. 30 (1980) 23
- 31) V. F. Dorfman, I. P. Kislyakov, K. A. Bolshakov,
Russ. J. Phys. Chem. 39 (1965) 526
- 32) M. S. Seltzer, N. Albon, B. Paris, R. C. Himes,
J. Electrochem. Soc. 114 (1967) 102
- 33) J. C. Lannay, C. Salducci, R. Cadoret, J. Cryst. Growth 74 (1986)
559
- 34) G. Friedel, Bull. Soc. franc. Miner. 30 (1907) 326
- 35) T. L. Chu, R. W. Kelm, J. Electrochem. Soc. 116 (1969) 1261
- 36) Herstellung nach Brauer, "Handbuch der präparativen
anorganischen Chemie". Eine Probe wurde dankenswerter Weise
von C.Holm zur Verfügung gestellt.
- 37) M.J.Sparnaay, Ann.N.Y.Acad.Sci. 101 (1963) 973
- 38) G.Schmidt, R.Gruehn, J.Cryst.Growth 55 (1981) 599
- 39) G.Schmidt, F.Gruehn, Z.Anorg.Allg.Chem. 478 (1981) 75
- 40) G.Schmidt, R.Gruehn, Z.Anorg.Allg.Chem. 478 (1981) 111
- 41) G.Schmidt, R.Gruehn, J.Cryst.Growth 58 (1982) 623
- 42) W.L.Jolly, W.M.Latimer, J.Am.Chem.Soc. 74 (1952) 5757
- 43) G.Hollinger, F.G.Himpel, J.Vac.Sci.Technol. A1 (1983) 640
- 44) W.Ranke, Y.R.Xing, Surf.Sci. 157 (1985) 353
- 45) D.Schmeisser, R.D.Schnell, A.Bogen, F.J.Himpel, D.Rieger,
G.Landgreen, F.J.Morar, Surf.Sci. 172 (1986) 455
- 46) I.Barin, O.Knacke, "Thermochemical properties of inorganic
substances", Berlin, Heidelberg, New York 1973
- 47) K.C.Mills, "Thermodynamic data for inorganic sulphides, selenides
and tellurides", London 1974
- 48) O. Kubaschewski, C.B.Alock, "Metallurgical thermochemistry" Oxford,
New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt 1983
- 49) E.Sirtl, Z.Naturforsch. 21a (1966) 2001
- 50) J. Topping, "Fehlerrechnung", Weinheim 1975
- 51) R.L.Meek, M.C.Huffstutler, Jr., J.Electrochem.Soc. 116 (1969) 893
- 52) J.W.Faust, Jr., Elektrochem.Techn. 2 (1964) 339
- 53) A.F.Bogenschlütz, "Ätzpraxis für Halbleiter", München 1967

- 54) B.Schwartz, H.Robbins, J.Electrochem.Soc. 106 (1959) 505
- 55) B.Schwartz, H.Robbins, J.Electrochem.Soc. 107 (1960) 108
- 56) B.Schwartz, H.Robbins, J.Electrochem.Soc. 108 (1961) 365
- 57) B.Schwartz, H.Robbins, J.Electrochem.Soc. 123 (1976) 1903
- 58) B.Schwartz, H.Robbins, J.Electrochem.Soc. 111 (1964) 196
- 59) P.J.Holmes, Proc.Inst.Electrical Engineers 106 (1964) 196
Suppl. 10/18, 861
- 60) R.D.Heidenreich, US-Patent 2619414
- 61) O.Mikami, Jap.J.Appl.Phys. 29 (1960) 96
- 62) G.Wallis, S.Wang, J.Electrochem.Soc. 106 (1959) 231
- 63) B.Schwartz, J.Electrochem.Soc. 114 (1967) 285
- 64) D.van Nostrand Co.Inc., "Transistor Technology" 3, New York 1958
- 65) A.F.Bogenschütz, H.J.Schütze, Z.angew.Phys. 14 (1962) 475
- 66) A.Riesman, E.Preuss, J.Electrochem.Soc. 111 (1964) 1425
- 67) D.Geist, E.Preuss, Z.angew.Phys. 9 (1957) 526
- 68) H.-R.Chang, V.A.K.Temple, Solid State Electr. 29 (1986) 39
- 69) B.A.Unvala, D.B.Holt, Aung San, J.Electrochem.Soc. 119 (1972)
- 70) B.A.Unvala, Aung San, D.B.Holt, J.Sci.Instrum. 2 (1969) 119
- 71) W.A.Shalton, France Demande FR2252390 (1975)
- 72) R.J.Walsh, A.H.Herzog, US Patent No.3, 170273 (1963)
- 73) D.E.Aspnes, A.A.Studua, Appl.Phys.Lett. 39 (1981) 316
- 74) M.Grundner, H.Jacob, Appl.Phys. A 39 (1986) 73
- 75) M.Grundner, J.Vac.Sci.Technol. A5 (1987) 2011
- 76) M.Grundner, R.Schulz, Proc.of the Topical Conference on Deposition
and Growth, Los Angeles 1987
- 77) H.J.Kuhr, W.Ranke, J.Finster, Surf.Sci. 178 (1986) 171
- 78) E.Sirtl, A.Adler, Zeitschr.f.Metallk. 52 (1961) 529
- 79) F.Secco d'Aragona, J.Electrochem.Soc. 199 (1972) 948
- 80) P.J.Holmes, Proc.of the Inst.of Electrical Engineers 106 (1959),
T.B.Suppl. 10/18, 861
- 81) P.Wang, Etching of Germanium and Silicon. The Sylvania Technologist
11 (1958) 50
- 82) E.Billig, Proc.Roy.Soc.Lond. A 235 (1956) 37
- 83) R.G.Mazur, D.H.Dickey, J.Electrochem.Soc. 113 (1966) 255

- 84) C.Holm, Heliotronic GmbH, Burghausen unveröffentlichte Arbeiten
- 85) R.Brennan, D.Dickey, Solid State Techn. (1984) 125
- 86) M.R. Spiegel in "Theory and Problems of Laplace Transforms", McGraw Hill (1965)
- 87) S.Greenfield, McD.McGeachin, P.B.Smith, Talanta 22 (1975) 1
- 88) S.Greenfield, McD.McGeachin, P.B.Smith, Talanta 22 (1975) 553
- 89) S.Greenfield, McD.McGeachin, P.B.Smith, Talanta 23 (1976) 1
- 90) A.W.Laubengayer, D.S.Morton, J.Am.Chem.Soc. 54 (1932) 2303
- 91) J.H.Müller, H.R.Blank, J.Am.Chem.Soc. 46 (1924) 2358
- 92) R.Schwarz, E.Haschke, Z.Anorg.Ch. 252 (1943) 170
- 93) E.R.Lippincott, A.V.Valkenburg, C.E.Weir, E.M.Bunting, J.Res.Natl.Bur.Stds. 61 (1958) 61
- 94) O.F.Sankey, J.D.Dow, Phys.Rev. B26 3243 (1982)
- 95) W.E.Krag, W.H.Kleiner, H.J.Zeiger, S.Fischler, J.Phys.Soc.of Japan 21 Suppl., 230 (1966)
- 96) W.E.Krag, H.J.Zeiger, Phys.Rev.Lett. 8 485 (1962)
- 97) J.C.Swartz, D.H.Lemmon, R.N.Thomas, Solid State Comm. 36 331 (1980)
- 98) H.G.Grimmeiss, E.Janzen, B.Skarstam, J.Appl.Phys. 51 4212 (1980)
- 99) H.G.Grimmeiss, E.Janzen, B.Skarstam, J.Appl.Phys. 51 3740 (1980)
- 100) H.G.Grimmeiss, E.Janzen, H.Ennen, O.Schirmer, J.Schneider, R.Wörner, C.Holm, E.Sirtl, P.Wagner, Phys.Rev. B24 4571 (1981)
- 101) P.Wagner, C.Holm, E.Sirtl, R.Oeder and W.Zulehner, in Advances in Solid State Physics, edited by P.Grosse (Vieweg, Braunschweig, 1984), Vol. XXIV. p. 191
- 102) W.Kaiser, P.H.Keck, C.F.Lange, Phys.Rev. 101 (1956) 1264
- 103) G.I.Aleksandrova, L.A.Goncharov, M.A.Il'in, E.P.Rashevskaya, P.A.Leonov, and A.M.Khorvat, Zavod.Lab. 42 (1976) 1398
- 104) P.Claaws, E.Simoen, J.Vennik, Int.Conf.Defects Semicond. Proc. 13th 1984
- 105) R.Müller, "Halbleiter-Elektronik", München 1971
- 106) I.Ruge in "Halbleiter-Technologie", Berlin, Heidelberg, New York, Tokio 1984
- 107) L.B.Valdes, Proc.IRE 42 (1954) 420
- 108) F.M.Smits, Bell Syst.Techn.J. 37 (1958) 711
- 109) H.L.Berkowitz, R.A.Lux, J.Electrochem.Soc. 128 (1981) 1137
- 110) J.Albers, H.L.Berkowitz, J.Electrochem.Soc. 132 (1985) 2453

- 111) A.Hiraki, Y.Imuishi, Lattice Defects Semicond. (1968) 138
- 112) Y.Kamiura, F.Hashimoto, Phys.Stat.Sol. 85 (1984) 227
- 113) T.Hattori, E.Fujii, T.Kurata, Y.Sakaji, A.Mitsuishi, Y.Kamiura, Jap.J.Appl.Phys. 24 (1985) 682
- 114) T.Hattori, T.Kurata, E.Fujii, A.Mitsuishi, Y.Kamiura, Jap.J.Appl. Phys. 24 (1985) 689
- 115) T.Hattori, T.Tanaka, A.Mitsuishi, Y.Kamiura, Jap.J.Appl.Phys. 25 (1986) 358
- 116) T.Hattori, T.Tanaka, A.Mitsuishi, Y.Kamiura, Jap.J.Appl.Phys. 25 (1986) 1879
- 117) A.J.Tavendale, S.J.Pearton, Radiat.Eff. 69 (1983) 39
- 118) S.J.Pearton, E.E.Haller, J.M.Kahn, J.Phys.C 17 (1984) 2375
- 119) J.T.Law, P.S.Meigs, J.Electrochem.Soc. 104 (1957) 154
- 120) E.A.Irene, H.Z.Massoud, E.Tierney, J.Electrochem.Soc. 133 (1986)
- 121) L.J.van der Pauw, Philips Res.Rep. 13 (1958) 1
- 122) L.J.van der Pauw, Philips Techn.Rundschau 20 (1959) 230
- 123) D.V.Lang, J.Appl.Phys. 45 (1974) 3014 und 3023
- 124) S.M.Sze in "Physics of Semiconductor Devices", New York, Chineser, Brisbane, Toronto, Singapore 1981
- 125) E.Y.Chan, H.C.Card, IEEE Trans.Electron.Devices ED-27 (1980), 78
- 126) J.L.Hartke, J.Appl.Phys. 39 (1968) 4871
- 127) J.R.Haynes, Phys.Rev.Lett. 4 (1960) 361
- 128) P.J.Dean, W.F.Flood, G.Kaminsky, Phys.Rev. 163 (1967) 721
- 129) J.Weber, C.Holm, J.Appl.Phys. 56 (1984) 3518
- 130) D.W.Shaw, "Crystal Growth"
- 131) G.Friedel, Bull.Soc.franc.Miner. 30 (1907) 326
- 132) B.Z.Olshanetsky, S.M.Repinsky, A.A.Shklyayev, Surf.Sci.69 (1977) 205
- 133) H.Haussühl, "Kristallstrukturanalyse", Weinheim 1980
- 134) T.Weser, A.Bogen, B.Konrad, R.D.Schnell, C.A.Schug, W.Steinmann, Phys.Rev.B 35 (1987) 8184
- 135) T.Weser, A.Bogen, B.Konrad, R.D.Schnell, C.A.Schug, W.Steinmann, in "Proceedings of the 18th International Conference on the Physics of Semiconductors", Singapore 1987, S.97
- 136) G.Hollinger, F.J.Himpel, Phys.Rev.B 28 (1983) 3651

- 137) Y.Kubota, K.Edamoto, M.Onchi, M.Nishijima,
Solid State Commun. 56 (1985) 145
- 138) Y.Kubota, K.Edamoto, M.Ouchi, M.Nishijima, Solid State Commun. 56
(1985) 145
- 139) P.H.Citrin, P.Eisenberger, J.E.Rowe, Phys.Rev.Lett.48 (1982) 802
- 140) M.J.Bedzyk, G.Materlik, Phys.Rev.B 31 (1985) 4110
- 141) R.D.Schnell, F.J.Himpsel, A.Bogen, D.Rieger, W.Steinmann,
Phys.Rev.B 32 (1985) 8052
- 142) P.H.Citrin, J.E.Rowe, P.Eisenberger, Phys.Rev.B 38 (1983) 2299
- 143) F.R.McFeely, J.F.Morar, N.D.Shinn, G.Landgren, F.J.Himpsel,
Phys.Rev. B 30 (1984) 764
- 144) M.T.Yin, M.L.Cohen, Phys.Rev. B 24 (1981) 2303
- 145) H.Aharoni, Vacuum 26 (1976) 149
- 146) S.K.Tung, J.Electrochem.Soc. 112 (1965) 436
- 147) A.Reismann, M.Berkenblit, J.Electrochem.Soc. 112 (1965) 315
- 148) R.Kontrimas, A.E.Blakeslee, Electrochem.Technol. 6 (1968) 78
- 149) A.E.Blakeslee, Trans.Metall.Soc.AIME 245 (1969) 577
- 150) D.L.Rode, J.Cryst.Growth 27 (1974) 313
- 151) D.L.Rode, Germany Offen.DE 2653532 (1977)
- 152) E.Bauser, H.P.Strunk, J.Cryst.Growth 69 (1984) 561
- 153) H.Matthes, Germany Offen.DE 3334236 (1985)
- 154) W.H.Appel, Dissertation, Max-Planck-Institut für
Festkörperforschung, Stuttgart 1985
- 155) N.Cabrera, R.V.Coleman in "The Art and Science of Growing
Crystals", New York 1963
- 156) P.Hartmann, W.G.Perdok Act.Cryst. 8 (1955) 49
- 157) P.Hartmann, W.G.Pendok Act.Cryst. 8 (1955) 521
- 158) P.Hartmann, W.G.Pendok Act.Cryst. 8 (1955) 525
- 159) B.Mutaftschiev in "Adsorption et Croissance Cristalline (CNRS),
Paris (1965) 231
- 160) B.Mutaftschiev in "Dislocations in Solids, Vol.5" ed.
F.R.N.Nabarro, Amsterdam, New York, Oxford (1983), 57
- 161) T.G.Brown, P.L.Bradfield, D.G.Hall, Appl.Phys.Lett. 51 (1987) 1585
- 162) R.Schaub, G.Pensl, M.Schulz, C.Holm, Appl.Phys. A 34 (1984) 215
- 163) G.Pensl, G.Roos, C.Holm, E.Sirtl, N.M.Johnson, Appl.Phys.Lett 51
(1987) 451

- 164) C.Holm, E.Sirtl, P.Wagner in Proc. 10th Intern.Conf.Chemical Vapor Deposition, ed. G.W.Cullen, Pennington 1987
- 165) D.R.Cruise, J.Phys.Chem. 68 (1964) 3797
- 166) E.H.Hall, J.H.Broehl, Programm-Manual, Batelle Memorial Institute Columbus Laboratories (1967)
- 167) B.I.Noläng, M.W.Richardson, J.Cryst.Growth 34 (1976) 198
- 168) B.I.Noläng, UUIC Report No. B18-44 (1975) Institute of Chemistry University of Uppsala, Schweden

12. Anhang12.1. Programmbeschreibungen

Im Laufe der Arbeit wurden zahlreiche Programme zur Lösung physikalischer bzw. thermodynamischer Probleme, aber auch zur Zeichnung dreidimensionaler Bilder sowie zur Versuchsdatenverwaltung geschrieben. Hier soll nur eine kleine Auswahl mathematisch bzw. naturwissenschaftlich interessanter Programme kurz beschrieben werden.

EQUICA

Das Programm EQUICA basiert auf thermodynamischen Überlegungen von D.R.Cruise¹⁶⁵⁾ die von E.H.Hall und H.Broehl¹⁶⁶⁾ in ein FORTRAN-Programm übertragen wurden. Für meine Anwendungen habe ich eine komfortable BASIC-Version erstellt. Ein EQUICA sehr ähnliches Programm ist das Programm EKVICALC^{167,168)}. Die aus i Elementen bestehenden j Spezies werden nach den (einggegebenen) Mengen sortiert und eine "optimale Basis" für die folgenden Rechnungen derart gebildet, daß für alle i Elemente die Spezies mit der größten Menge des i Elements aufgenommen wird. Für alle anderen Spezies werden basierend auf der Bildung der j . Spezies aus der "Basis-Spezies" über das Massenwirkungsgesetz und die über Enthalpie, Entropie und Wärmekapazität bzw. die Gibbsche freie Energie der Spezies berechnete Gleichgewichtskonstante neue Konzentrationen errechnet. Die Basis-Spezies-Konzentrationen wurden ebenfalls korrigiert, so daß die Gesamtmenge jedes Elements konstant bleibt. Diese Rechnung wird für alle nicht zur Basis gehörigen Spezies durchgeführt. Anschließend wird eine neue "optimale Basis" gebildet und die Spezies-Konzentrations-Rechnung iterativ weitergeführt, bis nur noch Korrekturen der Gleichgewichte notwendig sind, die unterhalb einer gewählten Genauigkeitsschranke liegen. Anhand von Abb. 72 läßt sich die relative Konzentrationsänderung der Spezies im Verlauf des Programms für den Transport von Germanium mit Tellur verfolgen.

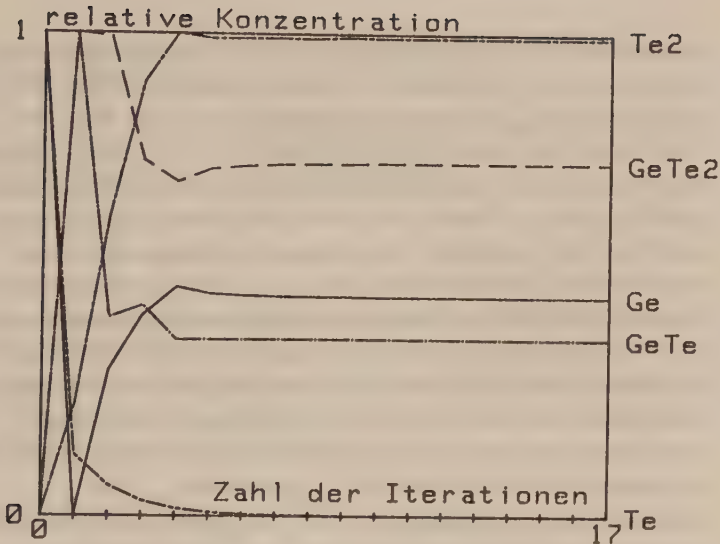


Abb. 72: Rel. Konzentrationsänderung der Spezies im Germanium-Tellur-System bei 10^5 Pa und 1073 K in Abhängigkeit von der Iterationszahl.

VerBer

Das Programm "VerBer" berechnet aus den eingegebenen Versuchsdaten mit den gemessenen Ofentemperaturen die Ampullentemperatur, den Druck in der Ampulle und mit Hilfe des Programms "EQUICA" die Speziesverteilung für den Ort der Vorrats- und der Substratscheibe, die entsprechenden Gasphasenlöslichkeiten sowie die zugehörigen Differenzen und speichert alle Daten auf Diskette ab.

Aus der eingegebenen Einfahrtiefe und dem Temperaturfeld des Ofens (s.Kap. 4.5.2.) wird durch Interpolation über Splinefunktionen das Temperaturprofil des Ofens bei der angegebenen Einstelltemperatur ermittelt, aus dem die Scheibentemperaturen entnommen werden können. Die mittlere Ampullentemperatur wird durch Integration der Ofentemperatur über die Ampullenlänge ermittelt. Auf dieser mittleren Ampullentemperatur beruht die Druckberechnung.

Hierzu wird eine Intervallschachtelung durchgeführt. Unter der Annahme, alles Chalkogen bzw. Jod liege monoatomar vor, wird ein Maximaldruck $P_{\max}$ und durch Zugrundelegung von Y_2 -, GeY_2 - bzw. GeI_4 -Spezies ein Minimaldruck $P_{\min}$ festgelegt. Für beide Fälle wird nach Berechnung der Speziespartialdrücke mit der PC-installierten BASIC-Version von "EQUICA" die benötigte Einwaage an Chalkogenen und Jod (bzw. GeI_4) ermittelt. Der eingegebene Einwaagewert liegt zwischen den ermittelten Werten für $P_{\min}$ und $P_{\max}$. Unter der vereinbarten Annahme direkter Proportionalität zwischen Einwaage und Druck wird dem realen Einwaagewert ein Druck zugeordnet. Für den so erhaltenen Druck wird wiederum eine Speziespartialdruckberechnung durchgeführt und mit den Daten für diesen Druck ein exakter Einwaagewert berechnet. Liegt dieser niedriger als der tatsächliche, so ersetzt der erhaltene Wert $P_{\min}$, ansonsten $P_{\max}$. Zur Beschleunigung der Schachtelung wird der zunächst nicht geänderte Grenzdruckwert ebenfalls angeglichen. Es folgt eine weitere Druckabschätzung unter der Annahme direkter Proportionalität zwischen Einwaage und Druck.

Die Intervallschachtelung wird beendet, wenn der mit dem errechneten Druck korrelierte Einwaagewert bis auf eine vorgegebene Genauigkeit mit dem experimentellen Einwaagewert übereinstimmt.

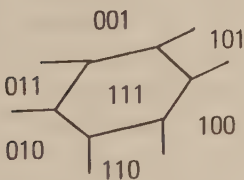
KRISTA

Das Programm "KRISTA" ist in der Lage, bei Angabe relativer Wachstumsgeschwindigkeiten $v(hkl)$ eines Kristalls in den Richtungen senkrecht zur (100)-, zur (110)- und zur (111)-Ebene, den Habitus des sich unter diesen Bedingungen bildenden Kristalls dreidimensional darzustellen.

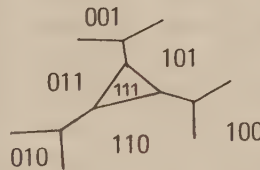
Hierzu werden zunächst die Wachstumsrichtungen nach den zugehörigen Wachstumsgeschwindigkeiten sortiert. Ist die Wachstumsgeschwindigkeit in einer Richtung um einen bestimmten Faktor größer, als in einer anderen, so bildet sich die schneller wachsende Ebenen nicht mehr aus. Für weitere Rechnungen wird die entsprechende Wachstumsgeschwindigkeit auf den Grenzwert reduziert, der dadurch charakterisiert ist, daß sich die entsprechende Ebene gerade nicht mehr ausbildet. Wie geometrisch leicht nachzuvollziehen ist, gelten folgende Beziehungen:

$v(100)$	$v(100)$	$v(111)$
1	$\sqrt{2} \cdot v(100)$	$\sqrt{3} \cdot v(100)$
		$\sqrt{3/2} \cdot v(100)$
$\sqrt{2} \cdot v(110)$	1	$\sqrt{3/2} \cdot v(110)$
$\sqrt{3} \cdot v(111)$	$\sqrt{2/3} \cdot v(111)$	1
$\sqrt{2} \cdot v(110)$		

Zur Berechnung der Ecken und Kanten des Kristalls genügt es, eines der acht symmetrischen Raumsegmente zu bearbeiten. Grundsätzlich sind zwei Fälle zu unterscheiden: Entweder sind die Kristallecken durch die Schnittpunkte jeweils einer (100)-, einer (110)- und einer (111)-Ebene definiert (a) oder durch die einer (111)- bzw. einer (100)-Fläche und zweier (110)-Ebenen (b).



(a)



(b)

Der Grenzfall zwischen (a) und (b) ist gegeben durch

$$\sqrt{3} \cdot v(111) + v(100) = 2\sqrt{2} v(110) \quad (49)$$

Die Schnittpunkte werden aus den Ebenengleichungen

$$hx + ky + lz = d(hkl) \quad (50)$$

der drei Ebenen berechnet, wobei h, k, l , die Millerschen Indizes der Ebenen sind, x, y, z die Abschnitte auf den Koordinaten eines kartesischen Koordinatensystems und $d(hkl)$ der normierte Abstand vom Koordinatenursprung, der der Wachstumsgeschwindigkeit $v(hkl)$ direkt proportional ist. Insgesamt ergeben sich maximal sechs solcher Kristalleckpunkte, die im 1. Fall ein Sechseck und im 2. Fall einen Dreieckstern ergeben. Die acht Sechsecke bzw. Dreiecksterne werden miteinander verbunden. Die perspektivische Wiedergabe der Linien in der Zeichenebene erfolgt nach einfacher Koordinatentransformation.

12.2. Thermodynamische Daten

Verb.	H°_{f298} in kJ/Mol	Lit.	S°_{298} in kJ/MolK	Lit.	$C_p = A + BT + CT^{-2}$ in kJ/Mol			Lit.
					A	B	C	
SiS	116,8	7	223.2	3,4,7,20	35.9	.92	-3.5	7
SiSe	203	3,4,7	234.9	3,4,7,20	36.70	.42	-2.9	4,7
Si Te	220	7	243.3	7,20	37.0	.25	-2.3	7
SiS ₂	-27.6	2	251.5	7	--	--	--	--
SiSe ₂	48.6	2	276	7	--	--	--	--
SiTe ₂	210.5	7	290.8	7	--	--	--	--
GeS	97.1	3,7	235.3	3,4,7,20	36.7	.42	-2.8	4,7
GeSe	105	7	247.5	3,4,7,20	37.0	0.17	-1.8	7
GeTe	179.6	11	255.4	4,7,20	37.3	0	-1.3	7
GeS ₂	--	--	263.8	7	58.2	3.2	-7.0	7*
GeSe ₂	--	--	285	7	67.4	-6.9	-10.3	7*
GeTe ₂	(112)	7	305.5	7	59.4	2.0	1.4	7*
SnS	112.5	7	242.0	3,7,20	36.9	.33	-2.3	3,4
SnSe	126.8	7	254.1	3,7,20	37.3	0	-1.3	4
SnTe	160.2	7	262.1	7,20	37.4	0	-.92	4
SnS ₂	111.8	2	--	--	--	--	--	--
SnSe ₂	--	--	--	--	--	--	--	--
SnTe ₂	171.5	7	334	7	--	--	--	--
PbS	131.8	3,8	251.6	4,7,20	37.3	0	-2.0	3
PbSe	126.4	7	263.3	4,7,20	37.4	0	-1.0	4
PbTe	155.2	7	271.3	7,20	37.4	0	-.59	4
PbS ₂	--	--	--	--	--	--	--	--
PbSe ₂	--	--	--	--	--	--	--	--
PbTe ₂	--	--	--	--	--	--	--	--

Tab. 24: Der Literatur entnommene, zumeist experimentell ermittelte Enthalpie-, Entropie- und Wärmekapazitätswerte mit Quellenangaben.

* Der Wert wurde aus der Temperatur-Enthalpie-Tabelle errechnet.

Verb.	H°_{f298} in kJ/Mol	S°_{298} in kJ/Mol	$C_p = A + BT + CT^{-2}$ in kJ/Mol		
			A	B	C
SiS	119.6	224.0	33.52	-0.03	0.51
SiSe	159.9	237.0	34.78	0.45	-0.87
Si Te	220.5	245.2	34.52	-0.67	1.85
SiS ₂	-27.4	252.2	57.3	-0.2	-4.2
SiSe ₂	67.4	274.7	57.8	1.2	-7.3
SiTe ₂	206.7	289.1	57.3	-0.6	-1.9
GeS	109.4	234.0	36.95	0.38	-3.50
GeSe	138.9	245.3	38.08	0.94	-4.86
GeTe	188.6	253.3	37.69	-0.09	-2.12
GeS ₂	36.2	262.2	60.5	-0.50	-8.1
GeSe ₂	90.4	288.6	62.6	0.50	-8.0
GeTe ₂	185.1	307.8	61.8	-1.70	0.27
SnS	107.2	241.8	40.59	0.95	-6.34
SnSe	125.8	252.6	41.58	1.60	-7.69
SnTe	154.8	260.8	41.08	0.65	-4.93
SnS ₂	111.8	269.9	-	-	-
SnSe ₂	121.3	300.9	-	-	-
SnTe ₂	171.5	325.6	-	-	-
PbS	127.1	252.7	34.85	-0.83	1.67
PbSe	126.5	264.0	35.62	-0.03	0.36
PbTe	146.1	273.3	34.89	-0.83	3.16
PbS ₂	-	-	-	-	-
PbSe ₂	-	-	-	-	-
PbTe ₂	-	-	-	-	-

Tab. 25: Überprüfte bzw. abgeschätzte Werte für Enthalpie-, Entropie und Wärmekapazität der IV-VI(2)-Verbindungen (s.a. Kap. 3).

12.3. Versuchsdatenlistung

VNr	Chalk	mg	AmpV	MueT	T1	OriS	TD	MueE
124	S	.2	41.0	0	1185	111	1.0	0
125	S	.2	41.0	0	1185	111	1.0	0
126	S	.2	41.0	0	1184	111	1.0	0
121	S	.3	42.0	0	1181	111	580.0	0
122	S	.3	42.0	0	1182	111	580.0	0
123	S	.3	42.0	0	1183	100	580.0	0
49	S	.6	54.0	0	1166	100	664.0	0
81	S	.6	62.0	0	1184	100	1.0	0
107	S	9.7	43.0	505	1078	111	792.1	465
108	S	9.7	43.0	500	1078	111	792.1	300
105	S	10.3	41.5	500	1083	111	736.1	228
166	S	10.4	31.0	323	1083	111	80.2	145
155	S	11.1	44.0	500	1083	111	437.0	150
19	S	15.6	37.6	1000	1073	100	127.5	175
4	S	37.3	61.0	75000	273	111	96.0	0
5	S	37.3	61.0	75000	273	111	96.0	0
6	S	37.3	61.0	75000	1173	111	406.5	144
14	S	194.0	61.0	75000	1160	111	53.5	326
8	S	220.4	61.0	75000	1066	111	145.0	390
48	Se	.6	45.0	0	1179	100	664.0	0
29	Se	.7	50.0	500	1178	111	255.3	20
27	Se	1.0	50.0	500	1099	111	88.4	20
40	Se	1.5	43.0	500	1178	100	159.0	10
28	Se	1.7	50.0	500	1184	100	222.7	10
26	Se	2.5	50.0	500	1183	100	77.2	20
39	Se	2.9	43.0	500	1184	111	159.0	10
52	Se	4.0	35.0	500	1185	100	224.5	20
55	Se	10.2	54.0	500	1156	111	363.6	160
91	Se	20.3	52.0	1000	1176	111	855.7	2767
92	Se	20.3	52.0	1000	1176	111	855.7	0
167	Se	21.4	37.5	323	1083	111	58.0	59
11	Se	22.4	61.0	70000	1156	111	103.5	180
20	Se	26.0	34.7	1000	1073	100	127.5	40
70	Se	29.7	54.0	300	1155	111	460.8	740
71	Se	29.7	54.0	300	1155	111	460.8	545
72	Se	29.7	54.0	300	1156	111	460.8	370
53	Se	30.0	35.0	500	1156	100	224.5	200
59	Se	32.1	60.0	300	1155	111	432.0	820
60	Se	32.1	60.0	500	1155	111	432.0	345
61	Se	32.1	60.0	1000	1156	111	432.0	35
103	Se	48.0	41.5	500	1078	111	555.1	675
173	Se	48.1	32.0	308	1083	111	34.9	35
3	Se	56.3	61.0	80000	1033	111	127.5	47
156	Se	75.7	43.0	500	1078	111	437.0	560

VNr	Chalk	mg	AmpV	MueT	T1	Oris	TD	MueL
16	Se	100.1	61.0	75000	1166	111	97.5	85
100	Se	104.3	40.0	500	1134	111	502.2	405
101	Se	104.3	40.0	500	1134	111	502.2	291
10	Se	254.0	61.0	75000	1160	111	103.0	0
32	Te	.1	50.0	1	1184	100	20.3	0
43	Te	.5	43.0	500	1176	100	27.3	1200
46	Te	.6	43.0	500	1185	111	63.4	207
47	Te	.7	43.0	500	1167	111	62.4	310
42	Te	.8	43.0	500	1185	111	89.5	260
45	Te	.9	43.0	500	1178	111	112.6	1200
50	Te	.9	43.0	500	1185	100	120.4	820
35	Te	1.0	43.0	500	1183	111	23.0	80
12	Te	1.2	61.0	70000	1162	100	103.5	183
33	Te	1.3	43.0	500	1183	111	17.0	0
44	Te	1.3	43.0	500	1185	111	112.6	112
51	Te	1.3	43.0	500	1177	100	120.4	225
31	Te	1.5	50.0	500	1178	111	20.3	200
38	Te	1.7	43.0	500	1178	111	17.5	0
37	Te	1.8	43.0	500	1183	111	22.0	200
25	Te	2.0	50.0	500	1177	111	28.5	590
41	Te	2.0	43.0	500	1184	111	30.0	15
57	Te	2.1	54.0	500	1185	100	94.2	754
58	Te	2.1	54.0	500	1185	100	94.2	266
34	Te	2.2	43.0	500	1184	111	17.0	11
56	Te	2.2	54.0	500	1185	100	128.5	147
36	Te	2.3	43.0	500	1178	111	23.0	500
30	Te	2.6	50.0	500	1184	100	10.5	0
23	Te	4.0	52.0	1500	1178	111	76.0	1200
87	Te	4.8	40.0	1000	1185	111	150.1	236
88	Te	4.8	40.0	1000	1185	111	150.1	204
62	Te	5.5	60.0	300	1185	100	128.0	1090
63	Te	5.5	60.0	500	1185	100	128.0	675
64	Te	5.5	60.0	1000	1185	100	128.0	300
73	Te	6.3	54.0	300	1185	100	72.1	734
74	Te	6.3	54.0	300	1185	100	72.1	620
75	Te	6.3	54.0	300	1185	100	72.1	369
82	Te	6.6	28.0	500	1134	100	123.5	885
89	Te	6.7	40.0	1000	1184	100	111.0	267
90	Te	6.7	40.0	1000	1183	100	111.0	642
79	Te	7.6	28.0	1000	1185	100	144.8	1260
80	Te	7.6	28.0	1000	1185	100	144.8	855
102	Te	7.6	41.5	500	1083	100	221.5	2540
76	Te	8.0	54.0	500	1185	100	73.8	588
77	Te	8.0	54.0	500	1185	100	73.8	571
78	Te	8.0	54.0	500	1185	100	73.8	315
7	Te	9.7	61.0	75000	1173	100	85.0	306
67	Te	9.7	54.0	500	1185	100	77.0	720
68	Te	9.7	54.0	500	1185	100	77.0	614
69	Te	9.7	54.0	500	1185	100	77.0	235
66	Te	10.8	60.0	500	1185	100	107.3	779
2	Te	11.5	61.0	80000	1195	100	54.5	170
54	Te	11.6	54.0	500	1185	100	135.4	490
85	Te	11.7	60.0	500	1185	100	112.0	829
106	Te	13.3	42.0	500	1083	100	111.3	476

VNr	Chalk	mg	AmpV	MueT	Ti	Oris	TD	MueE
93	Te	17.9	40.0	1000	1185	100	126.3	310
98	Te	18.3	40.0	500	1083	100	60.6	1179
99	Te	18.3	40.0	500	1083	100	60.6	745
17	Te	20.0	40.5	1000	1142	100	174.5	1200
96	Te	21.0	43.0	500	1134	100	52.7	360
97	Te	21.0	43.0	500	1134	100	52.7	115
18	Te	25.6	52.1	1000	1141	111	174.5	1200
15	Te	29.3	61.0	85000	1168	100	97.5	435
127	Te	31.1	41.0	285	983	100	78.0	380
128	Te	31.1	41.0	490	983	100	78.0	123
169	Te	31.5	35.0	323	1083	100	5.2	10
24	Te	37.8	46.3	1500	1190	111	30.3	1110
1	Te	48.5	61.0	80000	1195	100	127.0	380
172	Te	50.8	33.5	308	1083	100	3.0	10
94	Te	51.2	43.0	500	1185	100	102.0	0
95	Te	51.2	43.0	500	1185	100	102.0	0
104	Te	51.8	41.5	500	1083	100	70.6	980
165	Te	55.8	31.0	485	1083	100	57.1	698
170	Te	112.3	34.0	485	1083	100	75.0	853
13	Te	722.6	61.0	75000	1165	100	53.5	0
143	S_Sb	5.1	43.0	0	1184	100	411.0	0
144	S_Sb	5.1	43.0	0	1184	100	411.0	0
137	S_Sb	7.6	45.0	495	1181	100	495.0	45
138	S_Sb	7.6	45.0	495	1181	100	495.0	30
178	Se_Sb	3.8	42.0	491	1083	111	485.5	95
179	Se_Sb	3.8	42.0	295	1083	111	485.5	80
145	Se_Sb	7.1	42.0	0	1183	100	408.0	0
146	Se_Sb	7.1	42.0	0	1183	100	408.0	0
176	Se_Sb	21.8	41.0	1022	1157	111	486.1	198
177	Se_Sb	21.8	41.0	295	1158	111	486.1	183
136	Se_Sb	22.1	43.0	495	1185	111	495.0	100
174	Se_Sb	56.4	36.0	498	1083	111	486.8	430
175	Se_Sb	56.4	36.0	498	1083	111	486.8	200
182	Se_Sb	107.9	39.0	491	1083	111	462.3	312
183	Se_Sb	107.9	39.0	295	1083	111	462.3	270
150	Te_Sb	2.2	46.0	495	1079	100	56.5	998
157	Te_Sb	3.5	41.5	326	1083	100	17.0	155
148	Te_Sb	4.9	46.0	500	1079	100	151.0	1470
134	Te_Sb	8.7	46.0	495	1078	100	150.0	2215
135	Te_Sb	8.7	46.0	495	1079	100	150.0	0
141	Te_Sb	12.2	42.0	500	1132	100	125.0	0
142	Te_Sb	12.2	42.0	500	1132	100	125.0	0
151	Te_Sb	15.5	44.0	495	1083	100	60.0	0
139	Te_Sb	17.2	42.0	0	1081	100	125.0	0
140	Te_Sb	17.2	42.0	0	1081	100	125.0	0
153	Te_Sb	18.1	45.0	495	1083	100	25.0	62
147	Te_Sb	20.3	43.0	500	1185	100	151.0	1470
149	Te_Sb	23.3	45.0	326	1083	100	57.2	1015
181	Te_Sb	25.0	42.0	491	1083	100	3.3	10
132	Te_Sb	28.3	42.5	495	1083	100	150.0	0
133	Te_Sb	28.3	42.5	495	1083	100	150.0	0
154	Te_Sb	38.2	42.0	495	1079	100	25.0	860
152	Te_Sb	51.6	40.0	495	1079	100	35.0	0
162	Te_Sb	62.5	32.0	485	1083	100	33.6	325

VNr	Chalk	mg	AmpV	MueT	T1	Oris	TD	MueE
163	Te_Sb	135.9	31.0	485	1083	100	85.0	1010
110	S_J	.4	41.0	465	1083	111	149.1	640
109	Se_J	.5	42.0	470	1083	111	29.2	10
119	Se_J	.5	40.0	475	1083	111	967.4	1600
120	Se_J	.5	40.0	460	1083	111	967.4	0
111	Te_J	.3	45.0	480	1175	100	181.4	210
117	Te_J	.3	40.0	510	1078	111	967.4	1600
118	Te_J	.3	40.0	480	1079	111	967.4	0
129	Te_J	.4	41.0	290	1083	111	490.0	2615
130	Te_J	.4	41.0	290	1083	111	490.0	0
131	Te_J	.4	41.0	290	1083	111	490.0	0
83	S_Se	5.2	28.0	500	1129	111	478.6	425
84	S_Se	5.2	28.0	500	1129	111	478.6	345
113	S_Te	5.0	40.0	495	1079	100	128.3	383
114	S_Te	5.0	40.0	505	1079	111	128.3	255
85	Se_Te	3.9	28.0	500	1134	100	76.5	170
86	Se_Te	3.9	28.0	500	1134	100	76.5	90
115	Se_Te	15.1	37.0	495	1083	100	131.3	343
116	Se_Te	15.1	37.0	510	1083	111	131.3	256
161	S_H	5.0	42.0	488	1078	111	462.5	83
164	S_H	5.0	43.0	488	1078	111	822.1	155
160	Se_H	13.1	42.0	488	1083	111	322.0	160
159	Te_H	19.8	44.0	488	1083	100	25.0	179
171	J	.4	33.0	498	1181	111	628.2	338
168	J	99.7	32.0	327	1083	111	58.0	10

Die in der Versuchsdatenlistung verwendeten Abkürzungen bedeuten:

VNr	Versuchsnummer
Chalk	Eingesetzte Transportmittel
mg	Einwaage des 1. Chalkogens in mg
AmpV	Ampullenvolumen in ml
MueT	Transportstrecke in μm
T1	Transporttemperatur in K
Oris	Orientierung des Substrats
TD	Transportdauer in h
MueE	Epitaxieschichtdicke in μm

Lebenslauf

Name : Ralph Uwe Lüdicke
Geburtsort und -tag : München, den 11.12.58
Eltern : Carl J. Lüdicke, Maschinenbauingenieur und
Rosa Lüdicke, Hausfrau
Ehefrau : Dr. Ursula Lüdicke, Ärztin

1965 - 1969 : Volksschule an der Oselstraße, München
1969 - 1978 : Max-Planck-Gymnasium, München
1978 : Abitur
1978 - 1979 : Wehrdienst
1979 - 1983 : Studium der Chemie an der
Ludwig-Maximilians-Universität, München
1983 : Diplomprüfung
1984 : Diplomarbeit bei Prof. Dr. H. Nöth
1985 - 1988 : Promotion bei Prof. Dr. E. Sirtl

